

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Shoji YASUDA
09/617,433
Filed July 14, 2000
2870-137P
BIRCH, STEWART, KOLASCH
BIRCH, LLP
(703)209,8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 7月16日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第203413号

出 願 人
Applicant(s):

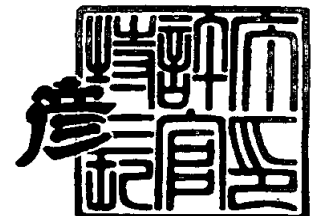
富士写真フイルム株式会社



2000年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3020397

【書類名】 特許願

【整理番号】 99245J

【提出日】 平成11年 7月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社 足柄研究所内

【氏名】 安田 庄司

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095843

【弁理士】

【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【連絡先】 0 3 - 3 2 7 1 - 1 3 3 1

【選任した代理人】

【識別番号】 100092635

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100096219

【弁理士】

【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048046

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800464

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像画像記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、還元剤、バインダーおよび非感光性有機銀塩粒子を有する熱現像画像記録材料において、該非感光性有機銀塩粒子が、水、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする脂肪酸アルカリ金属塩の溶液とを、密閉混合手段中にて混合して反応させることにより調製されることを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項 2】 非感光性有機銀塩粒子が、前記液体混合手段にて前記反応を行った後に反応した反応混合物を冷却することを含む方法によって調製されることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像画像記録材料。

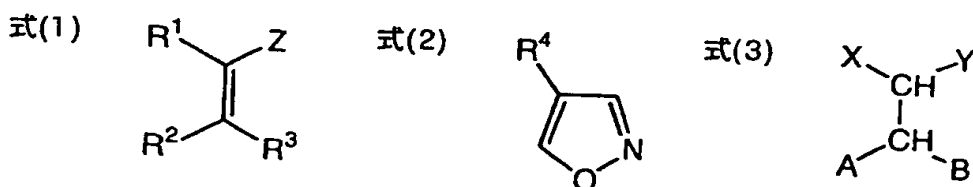
【請求項 3】 さらに感光性ハロゲン化銀を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 4】 非感光性有機銀塩粒子を有する画像形成層のバインダーの 50 重量%以上としてガラス転移温度が -30°C 以上 40°C 以下のポリマーラテックスを用いることを特徴とする請求項 1 から 3 の何れか 1 項に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 5】 支持体上の画像形成層側の少なくとも一層中に少なくとも 1 種の造核剤を含有することを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 6】 造核剤が下記式(1)で表される置換アルケン誘導体、下記式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、あるいは下記式(3)で表される特定のアセタール化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の熱現像画像記録材料。

【化 1】



【式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において R^1 とZ、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、および R^3 とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

式(2)において R^4 は、置換基を表す。

式(3)においてX、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、AおよびBはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環アミノ基を表す。式(3)においてXとY、およびAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像画像記録材料に関し、特に写真製版用に適したスキャナー、イメージセッター用熱現像画像記録材料及び医療用熱現像画像記録材料に関し、さらに詳しくは、良好な塗布面上が得られ、さらにカブリが低く、高いDmax（最高濃度）の画像を得ることが可能な写真製版用及び医療用熱現像画像記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

支持体上に感光層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料は、数多く知られている。それらの中でも、環境保全や画像形成手段が簡易化できるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術が挙げられる。

近年写真製版分野及び医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理

廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー光により効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる写真製版及び医療用途の熱現像感光材料に関する技術が必要とされている。これら熱現像感光材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】

熱現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許第3,152,904号明細書、同3,457,075号明細書、およびD. モーガン (Morgan) とB. シェリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems) A」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1969年) に記載されている。このような感光材料は、還元可能な非感光性の銀源 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温 (例えば、80℃以上) に加熱した場合に、還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0004】

このようなシステムに使用される銀源は一般的に脂肪酸の銀塩であり、種々の製造法が知られている。例えば、特開昭49-93310号公報、特開昭49-94619号公報、および特開昭53-68702号公報に記載されるような水と水難溶性溶媒の共存液中にて有機銀塩を調製する方法、特開昭53-31611号公報、特開昭54-4117号公報及び特開昭54-46709号公報に記載されるような水溶液中にて有機銀塩を調製する方法、特開昭57-186745号公報、特開昭47-9432号公報および米国特許第3,700,458号明細書に記載されるような有機溶媒中で有機銀塩を調製する方法等がある。基本的

には、脂肪酸を水中でその融点以上に加熱し溶融させ、激しく攪拌しながら水酸化ナトリウムもしくはアルカリ金属塩を加え、その後、アルカリセッケンを銀セッケンに転換するために硝酸銀を加えることにより調製する。

このようなアルカリセッケンは、水溶液中ではミセルを形成し、外見上は白濁液となっている。このようなミセル状態からの銀セッケンへの反応は、しばしば製造安定性の問題を引き起こす。このため、アルカリセッケンを均一液にするための方法として、溶媒を水とアルコールの混合液にすることが特開昭 5 5 - 4 0 6 0 7 号公報に開示されている。

【 0 0 0 5 】

また、アルカリセッケンは、アルカリ性を呈する。従ってこの場合、銀セッケンは高 pH 下で作られることになる。ところが、硝酸銀をアルカリ液中に添加することは、副生成物として酸化銀を生じさせるばかりでなく、製造上避けられぬ還元性の微量汚染物質が、高 pH であるが故に高い還元性を有し、意図しない銀核を生じさせることになる。このような副生成物がかかる熱現像写真材料の性能、特に望まれぬカブリを生じる点や塗布面上悪化の点で非常に不利である。上記観点から、副生成物の発生を抑えるために均一液を得ることを目的とした方法として特開昭 5 5 - 4 0 6 0 7 号公報に記載の方法があるが、この方法においても、上記問題は解決されていない。

また、特開平 9 - 1 2 7 6 4 3 号公報には、アルカリ金属塩溶液と硝酸銀溶液の同時計量添加による銀塩形成法が開示されており、ベヘン酸ナトリウムの水とイソプロピルアルコールの混合溶液と硝酸銀溶液との同時添加の記載がある。この方法は少なくとも高 pH 下での反応を中性域まで下げることができ、酸化銀形成量を下げ得る好ましい方法ではあるが、イソプロピルアルコールには弱い還元性があり、この点、カブリを完全に解決する手段ではなく、また塗布面上を改善するには至らない。

【 0 0 0 6 】

このように、有機銀塩の調製には注意が必要であり、脂肪酸銀塩形成時における可能な限りの還元性物質の排除、粒子サイズのコントロール、更には粒子形状のコントロールが必要であるが、従来の方法ではそこまで至っていない。

ところで、従来より有機銀塩を用いた熱現像材料は、これらの多くはトルエン、メチルエチルケトン、メタノールなどの有機溶剤を溶媒とする塗布液を塗布することにより感光層を形成している。有機溶剤を溶媒として用いることは、製造工程での安全性、人体への悪影響、さらには溶剤の回収その他のため、コスト上非常に不利であるばかりでなく、環境保護を目指した熱現像感光材料を提供する目的を考えた場合には、適当な製造方法ではない。

そこでこのような問題のない水溶媒の塗布液を用いて感光層（以降「水系感光層」ともいう。）を形成する方法が考えられている。例えば特開昭49-52626号公報、特開昭53-116144号公報などにはゼラチンをバインダーとする例が記載されている。また特開昭50-151138号公報にはポリビニルアルコールをバインダーとする例が記載されている。

【0007】

さらに特開昭60-61747号公報にはゼラチンとポリビニルアルコールを併用した例が記載されている。これ以外の例として特開昭58-28737号公報には水溶性ポリビニルアセタールをバインダーとする感光層の例が記載されている。

このように水溶性バインダーを用いると水溶媒の塗布液を用いて感光層を形成することが可能となり、環境上、コスト上のメリットは大きい。しかしながら、上記水溶性ポリマーのバインダーは有機銀塩との相性が悪く、さらに、水系感光層塗布液は有機銀塩の他の写真用添加物も主に水系溶媒で使用されており、それらとの相互作用により意図しない凝集が生じ易く、良好な面状を得ることが困難であった。

脂肪酸銀塩を含む水溶媒塗布液で実用に耐える塗布面質を得るためには、水溶媒中で脂肪酸銀塩を凝集なく微細に分散された状態にしておく必要がある。このため、脂肪酸銀塩を微粒子分散する方法の開発が必要である。通常は、例えばD・クルースタボア（Kloosterboer）による記載（イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ（Imaging Processes and Materials）Neblette 第8版，スタージ（Sturge），V.ウォールワース（Walworth），A.シェップ（Shepp）編集、第279頁、1989年）のように、疎水的である脂肪酸銀分散物粒子を形成した後、ろ過分離し、固形物として取り出してから、分散剤を混合して再

分散する方法が取られる。

【0008】

脂肪酸銀塩を微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、バンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル）を用い、機械的に分散することが知られているが、これらの方法では、凝集粒子の多い、結果として塗布面質の劣悪な塗布液しか得られないばかりでなく、もともと水難溶性塩として晶析した脂肪酸銀の一次粒子を無差別に粉碎してしまう確率が高いため、結晶へき開面で銀核を形成してカブリ増大の原因ともなってしまう。

また、特公平7-119953号公報、特開平8-137044号公報、特開平8-238848号公報には脂肪酸銀塩を圧力処理して微細分散する方法が開示されているが、これらは有機溶剤を溶媒とする分散物に関するものであり、上記問題の解決とは性格を異にするものである。

【0009】

特開平9-127643号公報には、アルカリ金属塩溶液と硝酸銀溶液の同時計量添加により得られた脂肪酸銀分散物を透析や限外ろ過を用いて直接脱塩する方法が開示されている。この方法は、少なくとも脂肪酸銀塩の晶析時に得られた一次粒子を損なわずにそのまま感光層に導入する点では好ましい方法ではあるが、高塩濃度雰囲気下での粒子の凝集や分散液を濃縮する上での高粘化の問題などが解決されておらず、この点、実用的な塗布液を得るための手段には至らない。

また、微粒子かつ単分散な脂肪酸銀塩粒子を得るためには、アルカリ金属塩溶液と硝酸銀溶液を添加しながら激しく混合する必要がある。特に高温で溶解した脂肪酸のアルカリ金属塩溶液は、添加された瞬間に温度低下し析出するため、希釈速度や流動が緩慢であると大きな粗大粒子へと成長してしまう。しかしながら、気/液界面を有するタンクなどに添加する場合、攪拌速度を上げると空気の巻き込みが起こる。脂肪酸銀塩粒子は極めて疎水的であり、同伴された泡の表面に吸着して泡を安定化し破泡を妨げるばかりか、気泡上で隣接した粒子同士は凝集

を起こす。このように空気を巻き込んだ液はホイップクリーム状になり、限外ろ過などで副生成塩の脱塩を行う場合、ハンドリング性が著しく劣化するばかりでなく、凝集した粒子は目詰まりの原因ともなる。

【0010】

銀イオン液と脂肪酸のアルカリ金属塩液が反応した後の液温が高いと物理熟成によって粒子が成長するので常温程度に維持することが好ましい。一方、長鎖脂肪酸アルカリ金属塩の安定溶液を得るためには50℃以上の高温にする必要があり、添加液が持ち込む熱量を相殺するための熱交換を迅速に行う必要がある。タンク等にジャケット槽を付設する方法では反応液量が増えるとともに熱交換できる表面積が小さくなるため、スケールアップ性に問題があった。

以上の通り、塗布面質が良好で、カブリなど光学性能に優れた熱現像画像記録材料を供給するための、脂肪酸銀塩の水溶媒塗布液化のための安定した製造方法は見い出されていない。

そこで、良好な塗布面質が得られ、さらにカブリが低く、高い黒化濃度を得ることが可能で、環境面・コスト面で有利な熱現像画像記録材料を提供する技術が望まれていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の問題点を解消することを解決すべき課題とした。即ち、本発明は、環境面・コスト面で有利な水系塗布可能であり、かつ塗布面質が良好であり、カブリが低く、高い黒化濃度の得られる熱現像画像記録材料を提供することを解決すべき課題とした。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者はこれらの課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、銀イオン含有溶液と脂肪酸アルカリ金属塩溶液とを反応させて脂肪酸銀粒子を調製する際に、密閉した液体混合手段中にて脂肪酸アルカリ金属塩溶液と銀イオン含有溶液とを混合して反応させることによって調製した非感光性有機銀塩粒子を使用することによって、所望の効果を奏する優れた熱現像画像記録材料を提供しうることを

見出し、本発明を提供するに至った。

即ち、本発明は、支持体上に、還元剤、バインダーおよび非感光性有機銀塩粒子を有する熱現像画像記録材料において、該非感光性有機銀塩粒子が、水、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする脂肪酸アルカリ金属塩の溶液とを、密閉混合手段中にて混合して反応させることにより調製されることを特徴とする熱現像画像記録材料を提供する。

【0013】

本発明の好ましい態様においては、非感光性有機銀塩粒子は、前記液体混合手段にて前記反応を行った後に反応した反応混合物を冷却することを含む方法によって調製される。

好ましくは、本発明の熱現像画像記録材料はさらに感光性ハロゲン化銀を含有する。

好ましくは、本発明の熱現像画像記録材料においては、非感光性有機銀塩粒子を有する画像形成層のバインダーの50重量%以上としてガラス転移温度が -30°C 以上 40°C 以下のポリマーラテックスを用いる。

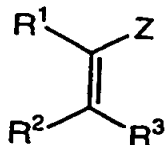
好ましくは、本発明の熱現像画像記録材料は、支持体上の画像形成層側の少なくとも一層中に少なくとも1種の造核剤を含有する。

好ましくは、造核剤は下記式(1)で表される置換アルケン誘導体、下記式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、あるいは下記式(3)で表される特定のアセタール化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

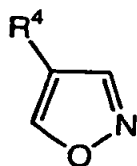
【0014】

【化2】

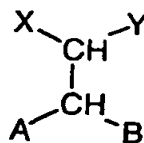
式(1)



式(2)



式(3)



【0015】

【式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を

表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において R^1 とZ、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、および R^3 とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

式(2)において R^4 は、置換基を表す。

式(3)においてX、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、AおよびBはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環アミノ基を表す。式(3)においてXとY、およびAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【0016】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の熱現像画像記録材料の実施方法および実施態様について詳細に説明する。

本発明の熱現像画像記録材料は、非感光性有機銀塩粒子として、水、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする脂肪酸アルカリ金属塩の溶液とを反応させて脂肪酸銀粒子を調製する方法において、密閉混合手段中にて前記銀イオン含有溶液と前記脂肪酸アルカリ金属塩溶液とを混合して反応させることを特徴とする方法により調製された非感光性有機銀塩粒子を用いることを特徴とする。

図1に本発明で用いる非感光性脂肪酸銀塩の調製方法の模式図を示す。1は、密閉かつ液体で充満された混合装置、2は熱交換器である。図中Aは銀イオン含有溶液、Bは脂肪酸アルカリ金属塩溶液、Cは水、または水と有機溶剤との混合溶液、もしくは反応した後の非感光性脂肪酸銀塩粒子液である。これらの液が混合装置内で合流し、脂肪酸銀塩液Dが調製され、次いで熱交換器2に送り込まれて冷却される。

【0017】

図2は本発明で用いる非感光性脂肪酸銀塩の調製方法の一実施形態である。図中11ないし12には、それぞれ銀イオン含有溶液と脂肪酸アルカリ金属塩溶液を所定の温度に設定して貯蔵する。13および14は、これらの溶液をポンプ1

5と16を介して密閉かつ液体で充満された混合装置18に添加する際の流量を計測するための流量計である。この実施形態においては、第3の成分として、調製された脂肪酸銀塩分散物を混合装置18に再び供給するポンプ17を具備している。混合装置18内で反応終了した液は、熱交換器19へと導入して速やかに冷却される。

本発明に用いる銀イオン含有溶液のpHは、好ましくはpH1以上6以下、さらに好ましくはpH1.5以上4以下である。更に、pH調節のため、酸およびアルカリを加えることができる。酸およびアルカリの種類は特に制限されない。

【0018】

本発明に用いる銀イオン含有溶液の銀イオン濃度は、任意に決定されるが、モル濃度として、0.03mol/L以上6.5mol/L以下が好ましく、より好ましくは、0.1mol/L以上5mol/L以下である。

本発明の実施に際して、脂肪酸塩粒子を形成させるためには、銀イオン溶液、脂肪酸アルカリ金属塩溶液、あらかじめ反応場に準備しておく溶液の少なくとも一つに、脂肪酸のアルカリ金属塩がひも状会合体やミセルではなく、実質的に透明溶液となり得る量の有機溶剤を含有しなくてはならない。溶液は有機溶剤単独でも構わないが、水との混合溶液であることが好ましい。

本発明で用いる有機溶剤としては、水溶性で上記性質を有していればその種類は特に制限されないが、写真性能に支障をきたすものは好ましくなく、好ましくは水と混合できるアルコール、アセトン、更に好ましくは炭素数4～6の第3アルコールが好ましい。また、用いる脂肪酸は、銀塩とした場合に光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。脂肪酸は特に炭素数10～30、好ましくは12～26を有する長鎖脂肪酸カルボン酸である。脂肪酸族カルボン酸の好ましい例としては、セロチン酸、リグノセリン酸、ベヘン酸、エルカ酸、アラキジン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カプロン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、リノール酸、酪酸及び樟脳酸、ならびにこれらの混合物を挙げることができる。

【0019】

本発明に用いる脂肪酸のアルカリ金属塩のアルカリ金属は、具体的にはNa、Kが好ましい。脂肪酸のアルカリ金属塩は、脂肪酸にNaOHもしくはKOHを添加することにより調製される。このとき、アルカリの量を脂肪酸の当量以下にして、未反応の脂肪酸を残存させることが好ましい。この場合の、残存脂肪酸量は全脂肪酸に対し3mol%以上50mol%以下であり、好ましくは3mol%以上30mol%以下である。また、アルカリを所望の量以上に添加した後に、硝酸、硫酸等の酸を添加し、余剰のアルカリ分を中和させることで調製してもよい。

さらに、本発明に用いる銀イオン含有溶液および脂肪酸アルカリ金属塩溶液、あるいは両液が添加される密閉混合容器の液には、例えば特開昭62-65035号公報の一般式(1)で示されるような化合物、また、特開昭62-150240号公報に記載のような水溶性基含有Nヘテロ環化合物、特開昭50-101019号公報に記載のような無機過酸化物。特開昭51-78319号公報に記載のようなイオウ化合物、特開昭57-643号公報に記載のようなジスルフィド化合物および過酸化水素等を添加することができる。

【0020】

本発明で用いる脂肪酸アルカリ金属塩溶液は、有機溶媒の量が水分の体積に対し、溶剤体積として3%以上70%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以上50%以下である。この際、反応温度で最適な溶媒体積が変化するため、トライアンドエラーで最適量を決定することができる。

本発明に用いる脂肪酸のアルカリ金属塩の濃度は、重量比として、5wt%以上50wt%以下であり、好ましくは、7wt%以上45wt%以下であり、さらに好ましくは10wt%以上40wt%以下である。

【0021】

本発明に用いる銀イオン含有溶液および脂肪酸アルカリ金属塩溶液を同時添加することにより、所望の脂肪酸銀塩を調製することができる。その際、総添加銀量の10%以上100%以下がほぼ同モルの脂肪酸アルカリ金属塩溶液と同時に添加されていることが好ましく、30%以上100%以下が同時添加されている

ことが更に好ましく、50%以上100%以下が同時添加されることが特に好ましい。いずれかを優先して添加する場合は、銀イオン含有溶液を先行させる方が好ましい。

本発明に用いる銀イオン含有溶液と脂肪酸アルカリ金属塩溶液は、所望の粒子を得るために適当な温度に調節することができる。銀イオン含有溶液の温度としては液の安定性を確保する目的で5℃以上60℃以下が好ましく、より好ましくは5℃以上40℃以下である。脂肪酸アルカリ金属塩溶液はアルカリセッケンの結晶化、固化の現象を避けるのに必要な温度範囲に保っておくために、50℃以上90℃以下が好ましく、より好ましくは60℃以上85℃以下である。

【0022】

銀塩形成中の反応液温度は、任意の温度でよいが、好ましくは5℃以上70℃以下、より好ましくは10℃以上50℃以下、特に好ましくは20℃以上45℃以下であることで、画像記録材料としての性能をより向上させることができる。

脂肪酸銀塩粒子を形成するには、様々なアプローチがある。本発明で用いる粒子を得るためには、脂肪酸塩の反応場での溶解度を小さくすることが好ましい。また、本発明者の検討によれば、脂肪酸銀塩粒子は反応時間が長くなるにつれサイズが小さくなる傾向があることが明らかになっている。目的とする粒子サイズを得るために反応時間をトライアンドエラーで決定することが必要がある。

反応液を添加する装置に限定はない。特に混合装置は、例えばアンカー翼、パドル翼のようなバルク攪拌機、ディゾルバー、ホモジナイザー等の乳化分散機、スタティックミキサー、スルーザーミキサー等の静止型混合機、もしくはそれらの併用等のあらゆる方式が使用できる。

【0023】

銀イオン液および脂肪酸のアルカリ金属塩液の添加順序も、例えば2液を同じ混合装置へ添加する方法、どちらかを混合装置の上流手前に添加して混合装置へは1液だけを添加する方法、水もしくは銀イオン液および脂肪酸のアルカリ金属塩液で用いられる有機溶剤との混合液や反応した後の非感光性脂肪酸銀塩粒子液を含めた3液を同じ混合装置へ添加する方法、3液を任意の順序で混合装置の上流手前に添加して混合装置へは1液だけを添加する方法、混合装置を複数台直列

に配置してそれぞれに 1 液ないし 2 液を添加する方法などあらゆる方式が使用できる。

また、銀イオン液および脂肪酸アルカリ金属塩液の添加時間も任意に選択することができる。例えば、添加速度一定で添加する方法、任意の時間関数による加速あるいは減速モードで添加することもできる。

【0024】

銀イオン液と脂肪酸のアルカリ金属塩液が反応した後の液温を速やかに低下させるためには混合装置へ供給する銀イオン液、水もしくは水と有機溶剤との混合液や反応した後の脂肪酸銀塩粒子液をあらかじめ冷却しておく方法以外に混合装置そのものを冷やす方法や混合装置からタンクの間に熱交換器を付設する方法が採用できる。銀イオン液と脂肪酸のアルカリ金属塩液が反応した後の液温は、好ましくは 5℃以上 70℃以下、より好ましくは 10℃以上 50℃以下、特に好ましくは 20℃以上 45℃以下である。また、冷却速度は、反応液が出会ってから 0.05 秒から 10 秒、好ましくは 0.05 秒から 5 秒、更に好ましくは 0.05 秒から 1 秒の間に目的の温度に到達することで、画像記録材料の性能をより向上させることができる。

本発明に用いることができる脂肪酸銀塩の形状は、特に制限はないが、鱗片状粒子あるいは針状結晶が好ましい。上記した方法において調製された脂肪酸銀塩粒子の球相当径は 0.1 μm 以上 0.8 μm 以下であることが好ましく、0.1 μm 以上 0.6 μm 以下であることが更に好ましい。また、粒子の長辺/短辺が 1 以上 4 以下であることが好ましく、1 以上 3 以下であることが更に好ましく、1 以上 2 以下であることが特に好ましい。また、粒子のアスペクト比（主平面の粒子サイズ（円相当直径）/粒子の厚さ）は、2 以上 30 以下であることが好ましく、2 以上 15 以下であることが更に好ましい。また、粒子の厚さが 0.01 μm 以上 0.20 μm 以下であることが好ましく、0.01 μm 以上 0.15 μm 以下であることが更に好ましい。以上の要件を満たした粒子を全粒子の投影面積の 30%以上 100%以下含むことが好ましく、50%以上 100%以下含むことが更に好ましく、70%以上 100%含むことが特に好ましい。

【0025】

脂肪酸銀塩の粒子サイズ分布は、できるだけ単分散であることが好ましい。粒子直径の標準偏差を粒子直径で割った値の100倍を変動係数とすると、脂肪酸銀塩粒子の粒子サイズの変動係数は20%以下が好ましく、より好ましくは18%以下、更に好ましくは15%以下である。測定方法としては、例えば、液中に分散した脂肪酸銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積荷重平均直径）を得る（いわゆる動的光散乱法）ことができる。

本発明に用いることのできる脂肪酸銀塩は、好ましくは脱塩することができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができるが、遠心ろ過、吸引ろ過、限外ろ過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知のろ過方法を好ましく用いることができる。特に限外ろ過が好ましく、限外ろ過は、例えばハロゲン化銀乳剤の脱塩/濃縮に用いられる方法を適用することができる。リサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）No.10 208（1972）、No.13 122（1975）およびNo.16 351（1977）が知られている。操作条件として重要な圧力差や流量は、大矢春彦著「膜利用技術ハンドブック」幸書房出版（1978）、p275に記載の特性曲線を参考に選定することができるが、目的の脂肪酸銀分散物を処理する上では、粒子の凝集やカブリを抑えるために最適条件を見いだす必要がある。また、膜透過より損失する溶媒を補充する方法においては、連続して溶媒を添加する定容式と断続的に分けて添加する回分式とがあるが、脱塩処理時間が相対的に短い定容式が好ましい。こうして補充する溶媒には、イオン交換または蒸留して得られた純水を用いるが、pH、分散剤濃度や分散剤に対する貧溶媒の濃度を本発明の目標とする値に保つために、純水の中にpH調整剤、分散剤、分散剤の貧溶媒を混合してもよいし、脂肪酸銀分散物に直接添加してもよい。

【0026】

限外ろ過膜は、すでにモジュールとして組み込まれた平板型、スパイラル型、円筒型、中空糸型、ホローファイバー型などが旭化成（株）、ダイセル化学（株）、（株）東レ、（株）日東電工などから市販されているが、総膜面積や洗浄性の観点より、スパイラル型もしくは中空糸型が好ましい。また、膜を透過するこ

とができる成分のしきい値の指標となる分画分子量は、用いている分散剤の分子量より決定する必要がある。本発明においては、5,000以上50,000以下、好ましくは5,000以上15,000以下のものを用いる。

本発明に用いる銀イオン含有溶液および脂肪酸アルカリ金属塩溶液、あるいは反応液には水可溶性分散剤を添加することができる。したがって、脂肪酸銀塩形成時の反応液ならびに別に用意された分散剤溶液、脂肪酸銀塩形成後の液に添加することができる。分散剤としては、形成した脂肪酸銀塩を分散可能なものであればその種類は特に制限されない。具体的な例は、後述の脂肪酸銀塩の分散剤の記載に準じる。

【0027】

本発明に用いることのできる脂肪酸銀塩は、粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物とする方法を用いることができる。この固体微粒子分散物を作成する際、粒子形成された粒子が破壊されず、凝集だけが無くなることが好ましい。この様子は、水洗前の粒子のTEM写真と分散後の粒子のTEM写真を比較することで判断できる。本発明で用いる粒子では、水洗前の平均粒子サイズと、分散後の平均粒子サイズとを比較して、投影面積が30%以上変化していないことが好ましく、20%以上変化していないことが更に好ましく、10%以上変化していないことが特に好ましい。分散法は脂肪酸銀塩の水分散物を高圧・高速流に変換した後、圧力降下させる方法を用いることが好ましい。

さらに、分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の脂肪酸銀塩1molに対し0.1mol%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0028】

本発明において、上記のような分散法を実施するのに用いられる分散装置及びその技術については、例えば「分散系レオロジーと分散化技術」（梶内俊夫、薄井洋基 著、1991、信山社出版（株）、p357～403）、「化学工学の

進歩 第 2 4 集」(社団法人化学工学会東海支部 編、1 9 9 0、楨書店、p 1 8 4 ~ 1 8 5)、等に詳しいが、本発明での分散法は、少なくとも脂肪酸銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

本発明が関連する高圧ホモジナイザーについては、一般には (a) 分散質が狭間隙を高圧、高速で通過する際に生じる「せん断力」、(b) 分散質が高圧下から常圧に解放される際に生じる「キャピテーション力」、等の分散力によって微細な粒子への分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では、高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。使用圧力は一般には $100 \sim 600 \text{ kg/cm}^2$ 、流速は数 $\text{m} \sim 30 \text{ m/秒}$ の範囲であり、分散効率を上げるために高速流部を鋸刃状にして衝突回数を増やす等の工夫を施したものも考案されている。これに対し、近年さらに高圧での分散が可能となる装置が開発されてきており、その代表例としてマイクロフルイダイザー (マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社)、ナノマイザー (特殊機化工業 (株)) などが挙げられる。

【0029】

本発明で用いる脂肪酸銀塩においては、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって、所望の粒子サイズに分散することができるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が $200 \text{ m/秒} \sim 600 \text{ m/秒}$ 、圧力降下時の差圧が $900 \sim 3000 \text{ kg/cm}^2$ の範囲が好ましく、さらに流速が $300 \text{ m/秒} \sim 600 \text{ m/秒}$ 、圧力降下時の差圧が $1500 \sim 3000 \text{ kg/cm}^2$ の範囲であることがより好ましい。分散処理回数は必要に応じて選択でき、通常は $1 \sim 10$ 回の範囲が選ばれるが、生産性の観点で $1 \sim 3$ 回程度が選ばれる。高圧下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性・写真性の観点で好ましくなく、 90°C を越えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなるとともに、カブリが高くなる傾向がある。従って、本発明では、前記の高圧、高速流に変換する前の工程もし

くは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれら両工程に冷却装置を含み、このような水分散の温度が冷却工程により $5^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲に保たれていることが好ましく、さらに好ましくは $5^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲、特に $5^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$ の範囲に保たれていることが好ましい。特に、 $1500 \sim 3000 \text{ kg/cm}^2$ の範囲の高圧の分散時には、前記の冷却工程を設置することが有効である。冷却装置は、その所要熱交換量に応じて、2重管や3重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質などの好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、 20°C の井水や冷凍機で処理した $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ の冷水、また、必要に応じて -30°C のエチレングリコール/水等の冷媒を使用することができる。

【0030】

分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号公報、国際公開第W088/04794号公報などに記載のアニオン性界面活性剤、特開平9-179243号公報に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

分散剤の濃度は、脂肪酸銀塩に対して、 $1 \sim 30$ 重量%、特に $3 \sim 20$ 重量% の範囲が好ましい。

調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0031】

本発明で用いる脂肪酸銀塩分散物は、少なくとも脂肪酸銀塩と水からなるものである。脂肪酸銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、効率的な塗膜の形成を考えた場合に、安定な塗布を行うためのレオロジー特性、ならびに乾燥水分量より決まる生産スピードより決定する必要がある。脂肪酸銀塩の全体に占める割合は、10～50重量%であることが好ましく、特に10～30重量%であることが好ましい。また、この分散物の電気伝導度は $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1\sim500\mu\text{S}/\text{cm}$ である。

本発明で用いる脂肪酸銀塩の調製においては、Ca、Mg、Ce、Al、Zn、Baから選ばれる金属イオンの添加は、ハロゲン化物でない水溶性塩の形で添加することが好ましい。具体的には、硝酸塩や硫酸塩の形で添加することが好ましい。

Ca、Mg、Ce、Al、Zn、Baから選ばれる金属イオンの添加時期は、脂肪酸銀塩の調製法の液中、もしくは反応液中への事前添加、脂肪酸銀塩形成中、形成直後、塗布液調製前後など塗布直前であればいずれの時期でもよい。添加量としては、脂肪酸銀塩1mol当たり $10^{-3}\sim10^{-1}\text{mol}$ が好ましく、特に $5\times10^{-3}\sim5\times10^{-2}\text{mol}$ が好ましい。

【0032】

本発明で用いる脂肪酸銀塩の調製方法を実施するための装置は特に制限されるものでないが、好ましい装置として、水、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン含有溶液を密閉混合手段に供給する第1供給手段；水、有機溶剤、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする脂肪酸アルカリ金属塩の溶液を密閉混合手段に供給する第2供給手段；水、または水と有機溶剤との混合物を密閉混合手段に供給する第3供給手段；および、前記第1供給手段、前記第2供給手段および前記第3供給手段からの供給物を混合して非感光性脂肪酸銀塩粒子含有液を排出する密閉混合手段を有することを特徴とする非感光性脂肪酸銀塩粒子の調製装置を例示することができる。この装置は、密閉混合手段から排出される非感光性脂肪酸銀塩粒子含有液を冷却する冷却手段をさらに有することが好ましい（図3）。

【0033】

また、本発明で用いる有機銀塩を調製するための別の好ましい装置として、水、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン含有溶液を密閉混合手段に供給する第1供給手段；水、有機溶剤、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする脂肪酸アルカリ金属塩の溶液を密閉混合手段に供給する第2供給手段；前記第1供給手段、前記第2供給手段および後記第3供給手段からの供給物を混合して非感光性脂肪酸銀塩粒子含有液を排出する密閉混合手段；および、前記密閉混合手段から排出される非感光性脂肪酸銀塩粒子含有液の少なくとも一部を前記密閉混合手段に供給する第3供給手段を有することを特徴とする非感光性脂肪酸銀塩粒子の調製装置を挙げることにもできる。この装置は、密閉混合手段から排出される非感光性脂肪酸銀塩粒子含有液を冷却する冷却手段をさらに有することが好ましい（図2）。

図2の装置では、第3供給手段から密閉混合手段に供給される非感光性脂肪酸銀塩粒子含有液の量を適宜調節することによって所望の濃度を有する非感光性脂肪酸銀塩粒子の分散液をタンク20に調製することが可能である。すなわち、タンク20内の非感光性脂肪酸銀塩粒子の分散液は、第3供給手段を利用した循環を繰り返すことによって濃度が高くなるため、循環条件を適宜選択することによって所望の濃度を有する分散液を得ることができる。また、循環条件だけでなく、調製した分散液を取り出す条件も調節することによって濃度調節することも可能である。これらの条件を適宜選択することによって、連続運転をさせながら効率よく所望の分散液を得ることができる。

【0034】

本発明の熱現像画像記録材料は、高感度かつ高コントラストで黒化濃度の高い写真性能を得るために画像形成層側の少なくとも一層中に造核剤を含有することが好ましい。

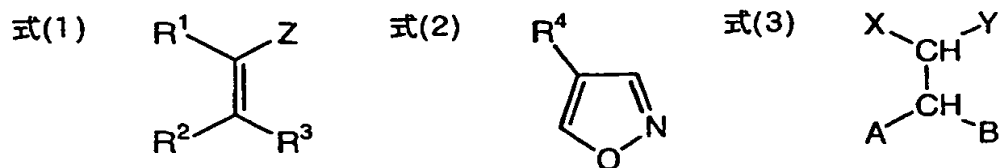
造核剤の種類は特には限定されないが、特には、式(1)で表される置換アルケン誘導体、式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、および式(3)で表される特定のアセタール化合物が好ましい。

以下に、本発明で用いられる式(1)で表される置換アルケン誘導体、式(2

）で表される置換イソキサゾール誘導体、および式（3）で表される特定のアセタール化合物について説明する。

【0035】

【化3】



【0036】

式(1)において R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において R^1 とZ、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、あるいは R^3 とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(2)において R^4 は、置換基を表す。式(3)においてX、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。式(3)においてXとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0037】

式(1)で表される化合物について詳しく説明する。

式(1)において R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において R^1 とZ、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、あるいは R^3 とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0038】

R^1 、 R^2 、 R^3 が置換基を表す時、置換基の例としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子）、アルキル基（シクロアルキル基、活性メチン基等を含む）、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む）、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基）、アシル基、アルコキ

シカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基またはその塩、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、アシルチオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスホリル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、スタニル基等が挙げられる。

これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0039】

式(1)においてZで表される電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数 σ_p が正の値を取りうる置換基のことであり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルカンアミド基、スルホンアミド基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、カルボキシ基（またはその塩）、スルホ基（またはその塩）、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スル

ホニルオキシ基、またはこれら電子吸引性基で置換されたアリール基等である。ここにヘテロ環基としては、飽和もしくは不飽和のヘテロ環基で、例えばピリジル基、キノリル基、ピラジニル基、キノキサリニル基、ベンゾトリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンツイミダゾリル基、ヒダントイン-1-イル基、スクシンイミド基、フタルイミド基等がその例として挙げられる。

【0040】

式(1)においてZで表される電子吸引性基は、さらに置換基を有していてもよく、その置換基としては、式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 が置換基を表す時に有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。

式(1)において R^1 とZ、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、あるいは R^3 とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよいが、この時形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環である。

次に式(1)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。

式(1)においてZで表されるシリル基として好ましくは、具体的にトリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリメチルシリルジメチルシリル基等である。

【0041】

式(1)においてZで表される電子吸引性基として好ましくは、総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、さらに好ましくは、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基またはカルバモイル

基である。

式(1)においてZで表される基は、電子吸引性基がより好ましい。

【0042】

式(1)において R^1 、 R^2 、および R^3 で表される置換基として好ましくは、総炭素数0～30の基で、具体的には上述の式(1)のZで表される電子吸引性基と同義の基、およびアルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ウレイド基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、または置換もしくは無置換のアリール基等が挙げられる。

さらに式(1)において R^1 は、好ましくは電子吸引性基、アリール基、アルキルチオ基、アルコキシ基、またはアシルアミノ基、水素原子、またはシリル基である。

R^1 が電子吸引性基を表す時、好ましくは総炭素数0～30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、カルボキシ基(またはその塩)、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。

【0043】

R^1 がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数6～30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、任意の置換基が挙げられるが、中でも電子吸引性の置換基が好ましい。

式(1)において R^1 は、より好ましくは、電子吸引性基またはアリール基を表

す時である。

式(1)において R^2 および R^3 で表される置換基として好ましくは、具体的に、上述の式(1)のZで表される電子吸引性基と同義の基、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、置換もしくは無置換のフェニル基等である。

式(1)において R^2 および R^3 は、さらに好ましくは、どちらか一方が水素原子で、他方が置換基を表す時である。その置換基として好ましくは、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基(特にパーフルオロアルカンアミド基)、スルホンアミド基、置換もしくは無置換のフェニル基、またはヘテロ環基等であり、さらに好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基であり、特に好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、アルコキシ基、またはヘテロ環基である。

【0044】

式(1)においてZと R^1 、或いはまた R^2 と R^3 とが環状構造を形成する場合もまた好ましい。この場合に形成される環状構造は、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環であり、好ましくは5員～7員の環状構造で、置換基を含めたその総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。

式(1)で表される化合物の中で、より好ましいものの1つは、Zがシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基、またはカルバモイル基を表し、 R^1 が電子吸引性基またはアリール基を表し、 R^2 または R^3 のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物であ

る。さらにまた一般式(1)で表される化合物の中で特に好ましいものの1つは、Zと R^1 とが非芳香族の5員～7員の環状構造を形成していて、 R^2 または R^3 のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。この時、 R^1 と共に非芳香族の環状構造を形成するZとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基等が好ましく、また R^1 としては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0045】

次に式(2)で表される化合物について説明する。

式(2)において R^4 は置換基を表す。 R^4 で表される置換基としては、式(1)の $R^1 \sim R^3$ の置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。

R^4 で表される置換基は、好ましくは電子吸引性基またはアリール基である。 R^4 が電子吸引性基を表す時、好ましくは、総炭素数0～30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、イミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはヘテロ環基である。

【0046】

R^4 がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数0～30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 が置換基を表す時にその置換基として説明したものと同一ものが挙げられる。

R^4 は、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基

、ヘテロ環基、または置換もしくは無置換のフェニル基であり、最も好ましくはシアノ基、ヘテロ環基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0047】

次に式(3)で表される化合物について詳しく説明する。

式(3)においてX、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。XとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

式(3)においてX、Yで表される置換基としては、式(1)の $R^1 \sim R^3$ の置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。具体的には、アルキル基（パーフルオロアルキル基、トリクロロメチル基等を含む）、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、カルバモイル基、チオカルボニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ホスホリル基、カルボキシ基（またはその塩）、スルホ基（またはその塩）、ヒドロキシ基（またはその塩）、メルカプト基（またはその塩）、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基等が挙げられる。

【0048】

これらの基はさらに置換基を有していてもよい。またXとYは、互いに結合して環状構造を形成していてもよく、この場合に形成される環状構造としては、非芳香族の炭素環でも、非芳香族のヘテロ環であってもよい。

式(3)においてX、Yで表される置換基は、好ましくは総炭素数1~40の、より好ましくは総炭素数1~30の基であり、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、ア

リールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アルコキシ基、またはアリール基等が挙げられる。

【0049】

式(3)においてX、Yは、より好ましくはシアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、ホルミル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、ヘテロ環基、または置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、ホルミル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ヘテロ環基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等である。

XとYが、互いに結合して非芳香族の炭素環、または非芳香族のヘテロ環を形成している場合もまた好ましい。この時、形成される環状構造は5員～7員環が好ましく、その総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。環状構造を形成するXおよびYとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0050】

式(3)においてA、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表し、これらは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(3)においてA、Bで表される基は、好ましくは総炭素数1～40の、より好ましくは総炭素数1～30の基であり、さらに置換基を有していてもよい。

式(3)においてA、Bは、これらが互いに結合して環状構造を形成している場合がより好ましい。この時形成される環状構造は5員～7員環の非芳香族のヘテロ環が好ましく、その総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。この

場合に、A, B が連結した例 ($-A-B-$) を挙げれば、例えば $-O-(CH_2)_2-O-$ 、 $-O-(CH_2)_3-O-$ 、 $-S-(CH_2)_2-S-$ 、 $-S-(CH_2)_3-S-$ 、 $-S-ph-S-$ 、 $-N(CH_3)-(CH_2)_2-O-$ 、 $-N(CH_3)-(CH_2)_2-S-$ 、 $-O-(CH_2)_2-S-$ 、 $-O-(CH_2)_3-S-$ 、 $-N(CH_3)-ph-O-$ 、 $-N(CH_3)-ph-S-$ 、 $-N(ph)-(CH_2)_2-S-$ 等である。

【0051】

本発明で用いることができる式(1)～式(3)で表される化合物は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。こうした吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4, 385, 108号明細書、同4, 459, 347号明細書、特開昭59-195233号公報、同59-200231号公報、同59-201045号公報、同59-201046号公報、同59-201047号公報、同59-201048号公報、同59-201049号公報、特開昭61-170733号公報、同61-270744号公報、同62-948号公報、同63-234244号公報、同63-234245号公報、同63-234246号公報に記載された基があげられる。またこれらハロゲン化銀への吸着基は、プレカーサー化されていてもよい。その様なプレカーサーとしては、特開平2-285344号公報に記載された基が挙げられる。

【0052】

本発明で用いることができる式(1)～式(3)で表される化合物は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。特にバラスト基が組み込まれているものは本発明の好ましい例の1つである。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号公報に記載のものが挙げられる。

本発明で用いることができる式(1)～式(3)で表される化合物は、その中にカチオン性基（具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等）、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキ

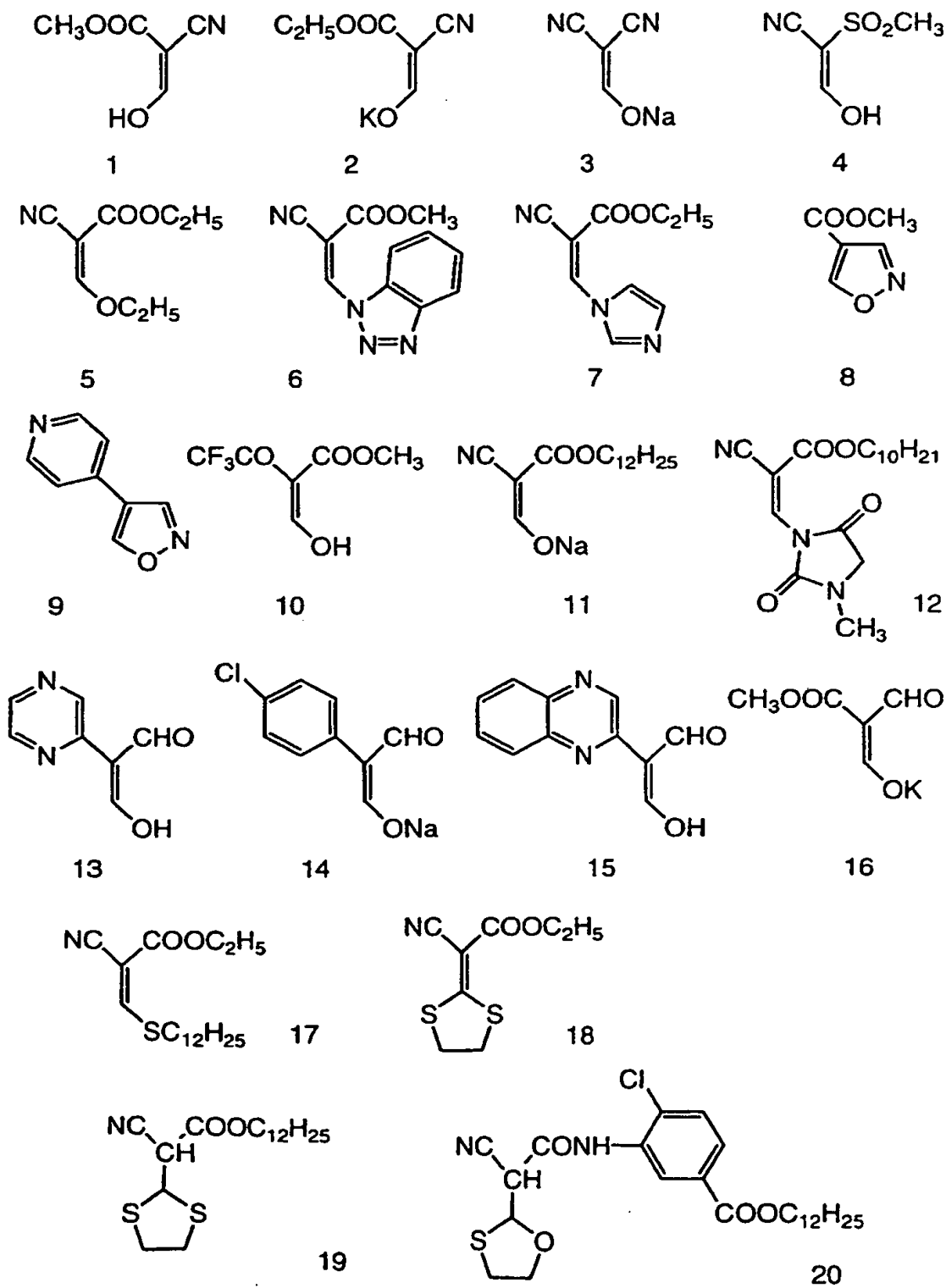
シ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)が含まれていてもよい。特にエチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、あるいは(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基が含まれているものは、本発明の好ましい例の1つである。これらの基の具体例としては、例えば特開平7-234471号公報、特開平5-333466号公報、特開平6-19032号公報、特開平6-19031号公報、特開平5-45761号公報、米国特許第4994365号明細書、米国特許第4988604号明細書、特開平3-259240号公報、特開平7-5610号公報、特開平7-244348号公報、独国特許第4006032号明細書等に記載の化合物が挙げられる。

【0053】

式(1)～式(3)で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明で利用できる化合物は、以下の化合物に限定されるものではない。

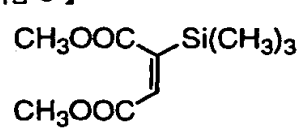
【0054】

【化 4】

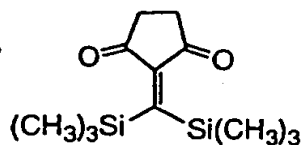


【0 0 5 5】

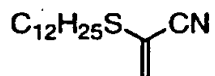
【化 5】



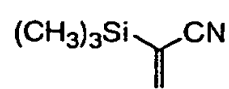
21



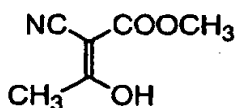
22



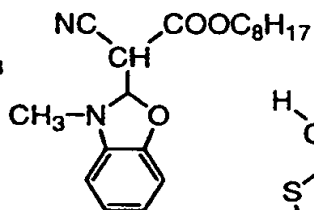
23



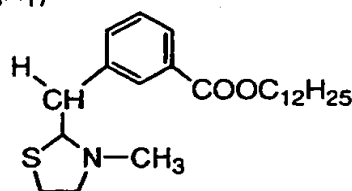
24



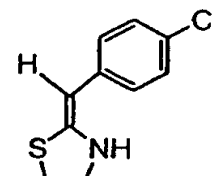
25



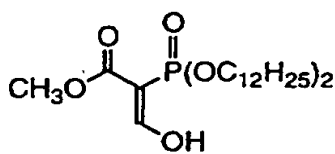
26



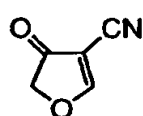
27



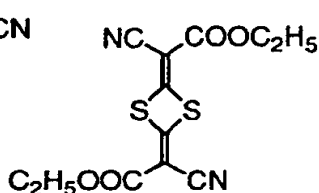
28



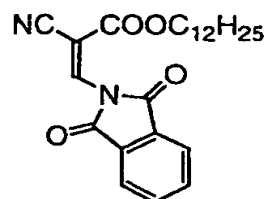
29



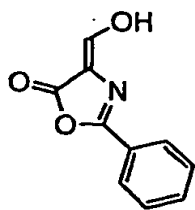
30



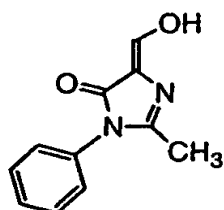
31



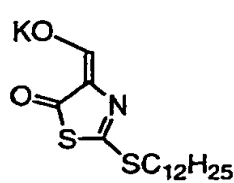
32



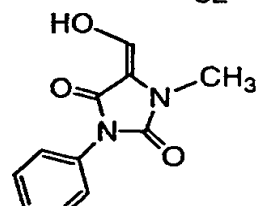
33



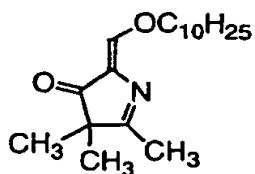
34



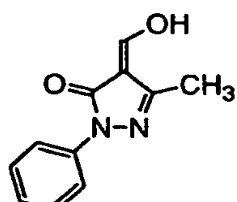
35



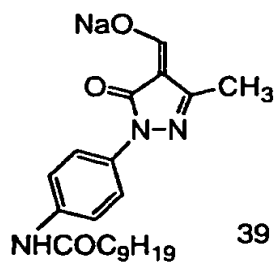
36



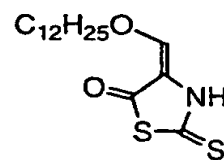
37



38



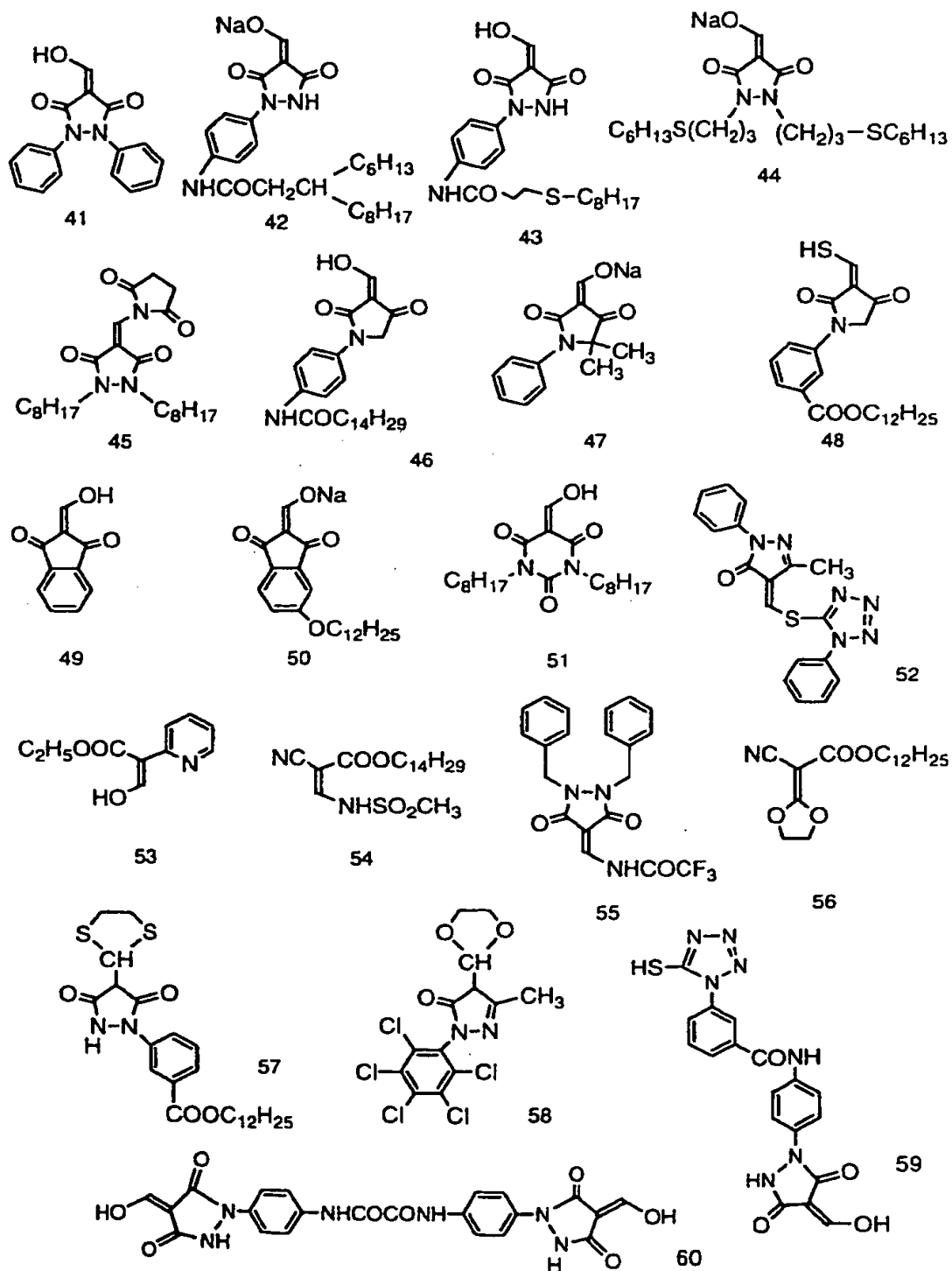
39



40

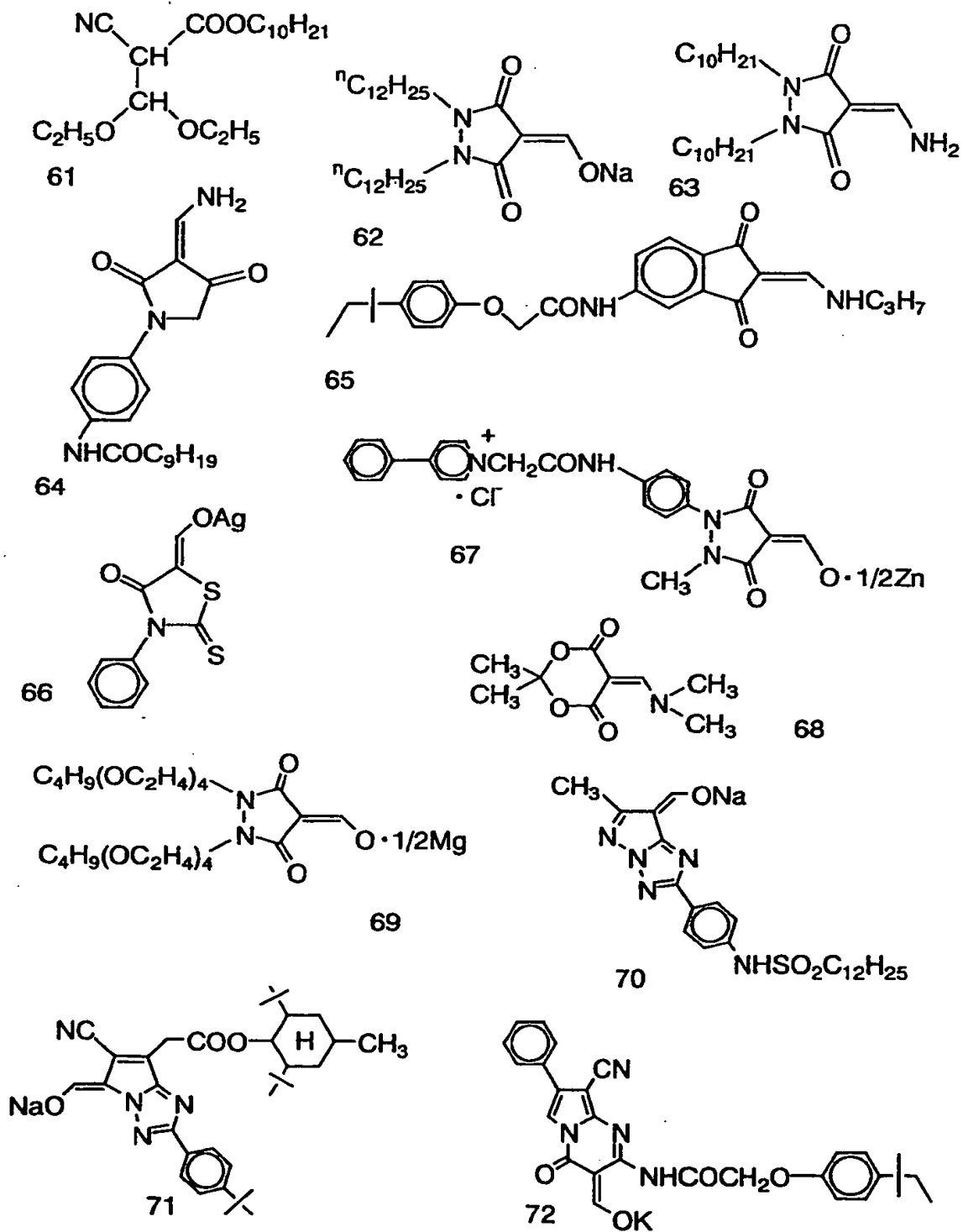
【0056】

【化 6】



【0057】

【化 7】



【 0 0 5 8 】

式(1)～式(3)で表される化合物は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコールなど）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトンなど）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0059】

式(1)～式(3)で表される化合物は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいは他のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

式(1)～式(3)で表される化合物の添加量は、銀 1 モルに対し $1 \times 10^{-6} \sim 1$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルが最も好ましい。

式(1)～式(3)で表される化合物は公知の方法により容易に合成することができるが、例えば、米国特許第 5 545 515 号明細書、米国特許第 5 635 339 号明細書、米国特許第 5 654 130 号明細書、国際公開 WO 97/34196 号公報、あるいは特願平 9-309813 号明細書、特願平 9-272002 号明細書に記載の方法を参考に合成することができる。

【0060】

式(1)～式(3)で表される化合物は、1 種のみ用いても、2 種以上を併用してもよい。また上記のものの他に、米国特許第 5 545 515 号明細書、米国特許第 5 635 339 号明細書、米国特許第 5 654 130 号明細書、国際公開第 WO 97/34196 号公報、米国特許第 5 686 228 号明細書に記載の化合物、あるいはまた特願平 9-228881 号明細書、特願平 9-273935 号明

細書、特願平 9 - 3 0 9 8 1 3 号明細書、特願平 9 - 2 9 6 1 7 4 号明細書、特願平 9 - 2 8 2 5 6 4 号明細書、特願平 9 - 2 7 2 0 0 2 号明細書、特願平 9 - 2 7 2 0 0 3 号明細書、特願平 9 - 3 3 2 3 8 8 号明細書に記載された化合物を併用して用いてもよい。

本発明においては、上記造核剤とヒドラジン誘導体を併用して用いてもよい。その場合には下記のヒドラジン誘導体が好ましく用いられる。本発明に好ましく用いられるヒドラジン誘導体はまた、下記の特許明細書に記載された種々の方法により合成することができる。

【 0 0 6 1 】

特公平 6-77138 号公報に記載の (化 1) で表される化合物で、具体的には同公報 3 頁、4 頁に記載の化合物。特公平 6-93082 号公報に記載の一般式 (I) で表される化合物で、具体的には同公報 8 頁～18 頁に記載の 1～38 の化合物。特開平 6-2304 97 号公報に記載の一般式 (4)、一般式 (5) および一般式 (6) で表される化合物で、具体的には同公報 25 頁、26 頁に記載の化合物 4-1～化合物 4-10、28 頁～36 頁に記載の化合物 5-1～5-42、および 39 頁、40 頁に記載の化合物 6-1～化合物 6-7。特開平 6-289520 号公報に記載の一般式 (1) および一般式 (2) で表される化合物で、具体的には同公報 5 頁～7 頁に記載の化合物 1-1) ～1-17) および 2-1)。特開平 6-313936 号公報に記載の (化 2) および (化 3) で表される化合物で、具体的には同公報 6 頁～19 頁に記載の化合物。特開平 6-313951 号公報に記載の (化 1) で表される化合物で、具体的には同公報 3 頁～5 頁に記載の化合物。特開平 7-5610 号公報に記載の一般式 (I) で表される化合物で、具体的には同公報 5 頁～10 頁に記載の化合物 I-1～I-38。特開平 7-77783 号公報に記載の一般式 (II) で表される化合物で、具体的には同公報 10 頁～27 頁に記載の化合物 II-1～II-102。特開平 7-104426 号公報に記載の一般式 (H) および一般式 (H a) で表される化合物で、具体的には同公報 8 頁～15 頁に記載の化合物 H-1～H-44。特開平 9 - 2 2 0 8 2 号公報に記載されたヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式 (A)、一般式 (B)、一般式 (C)、一般式 (D)、一般式 (E)、一般式 (F) で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物 N-

1~N-30。特開平 9 - 2 2 0 8 2 号公報に記載の一般式 (1) で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物 D-1~D-55。

さらに1991年3月22日発行の「公知技術(1~207頁)」(アズテック社刊)の25頁から34頁に記載の種々のヒドラジン誘導体。特開昭62-86354号公報(6頁~7頁)の化合物 D-2および D-39。

【 0 0 6 2 】

本発明に好ましく用いられるヒドラジン誘導体は、適当な有機溶媒、例えばアルコール類(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコールなど)、ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトンなど)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【 0 0 6 3 】

本発明に好ましく用いられるヒドラジン誘導体は、支持体に対して画像形成層側の該画像形成層あるいは他のバインダー層のどの層に添加してもよいが、該画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加することが好ましい。

ヒドラジン誘導体の添加量は、銀1モルに対し 1×10^{-6} ~ 1×10^{-2} モルが好ましく、 1×10^{-5} ~ 5×10^{-3} モルがより好ましく、 2×10^{-5} ~ 5×10^{-3} モルが最も好ましい。

本発明では超硬調画像形成のために、前記の造核剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第 5, 5 4 5, 5 0 5 号明細書に記載のアミン化合物、具体的には AM-1~AM-5、米国特許第 5, 5 4 5, 5 0 7 号明細書に記載のヒドロキサム酸類、具体的には HA-1~HA-11、米国特許第 5, 5 4 5, 5 0 7 号明細書に記載のアクリロニトリル類、具体的には CN

-1~CN-13、米国特許第5,558,983号明細書に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1~CA-6、特開平9-297368号公報に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1~A-42、B-1~B-27、C-1~C-14などを用いることができる。

【0064】

非感光性銀塩、感光性ハロゲン化銀およびバインダーを有する熱現像感光材料において、蟻酸あるいは蟻酸塩は強いかぶらせ物質となる。本発明では、熱現像感光材料の感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側の蟻酸あるいは蟻酸塩の含有量が銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下であることが好ましい。

本発明の熱現像画像記録材料には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を造核剤と併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などである。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としてはオルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）であり、具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

本発明において好ましく用いることができる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩は、少量で所望の効果を発現するという点から画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加する。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（画像記録材料1m²当たりの塗布量）としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1~500mg/m²が好ましく、0.5~100mg/m²がより好ましい。

【0065】

本発明の熱現像画像記録材料は、有機銀塩のための還元剤を含む。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質である。フェニドン、ヒドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤

は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀 1 モルに対して 5～50 モル%含まれることが好ましく、10～40 モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でもよい。画像形成層以外の層に添加する場合は銀 1 モルに対して 10～50 モル%の還元剤を使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0066】

有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が特開昭46-6074号公報、同47-1238号公報、同47-33621号公報、同49-46427号公報、同49-115540号公報、同50-14334号公報、同50-36110号公報、同50-147711号公報、同51-32632号公報、同51-1023721号公報、同51-32324号公報、同51-51933号公報、同52-84727号公報、同55-108654号公報、同56-146133号公報、同57-82828号公報、同57-82829号公報、特開平6-3793号公報、米国特許第3,679,426号明細書、同3,751,252号明細書、同3,751,255号明細書、同3,761,270号明細書、同3,782,949号明細書、同3,839,048号明細書、同3,928,686号明細書、同5,464,738号明細書、独国特許第2321328号明細書、欧州特許第692732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリアルヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび／またはヒドラジンの組合せ(例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-

α -シアノフェニルアセテートなどの α -シアノフェニル酢酸誘導体；2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス- β -ナフトール；ビス- β -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2',4'-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-t-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-メチルフェノール)、1,1'-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど)；アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど)；ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール(トコフェロールなど)などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0067】

本発明において、還元剤は、水溶液、有機溶媒溶液、粉末、固体微粒子分散物、乳化分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

本発明では、現像促進剤として特願平 11-73951 号明細書に記載の式 (A) で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。式 (A) で表されるフ

フェノール誘導体は、上記還元剤と併用することにより強い現像促進効果を示す。具体的には、同明細書に記載の A-1 ~ A-54 が好ましく用いられる。式 (A) で表されるフェノール誘導体は還元剤に対して 0.01 モル% から 100 モル% の範囲で使用されることが好ましく、さらには 0.1 モル% から 20 モル% の範囲で使用されることが好ましい。

式 (A) で表されるフェノール誘導体は支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、還元剤を含有する層に添加することが好ましい。式 (A) で表されるフェノール誘導体は、水溶液、有機溶媒溶液、粉末、固体微粒子分散物、乳化分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0068】

画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させるうえでも有利になることがある。色調剤は画像形成層を有する面に銀 1 モルあたりの 0.1 ~ 50 % モルの量含まれることが好ましく、0.5 ~ 20 % モル含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるブレカーサーであってもよい。

有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号公報、同47-10282号公報、同49-5019号公報、同49-5020号公報、同49-91215号公報、同49-91215号公報、同50-2524号公報、同50-32927号公報、同50-67132号公報、同50-67641号公報、同50-114217号公報、同51-3223号公報、同51-27923号公報、同52-14788号公報、同52-99813号公報、同53-1020号公報、同53-76020号公報、同54-156524号公報、同54-156525号公報、同61-183642号公報、特開平4-56848号公報、特公昭49-10727号公報、同54-20333号公報、米国特許第3,080,254号明細書、同第3,446,648号明細書、同第3,782,941号明細書、同第4,123,282号明細書、同4,510,236号明細書、英国特許第1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイ

ミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート)；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリブロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール))；ならびに3-エチル-5-[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体(たとえば、4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジン、6-iso-ブチルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、5,7-ジメチルフタラジン、および2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体)もしくは金属塩、；フタラジンおよびその誘導体とフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；

1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

【0069】

本発明では色調剤として、特願平 1 0 - 2 1 3 4 8 7 号明細書に記載の一般式(F)で表されるフタラジン誘導体が好ましく用いられる。具体的には同明細書に記載の、A-1～A-10が好ましく用いられる

本発明で色調剤を用いる場合、それは、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0070】

本発明の熱現像画像記録材料の熱現像処理前の膜面 pH は 6.0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 5.5 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。

膜面 pH の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。なお、膜面 pH の測定方法は、特願平 1 1 - 8 7 2 9 7 号明細書の [0123] に記載されている。

本発明の熱現像画像記録材料において、ハロゲン化銀乳剤または/および有機銀塩は、かぶり防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なかぶりの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なかぶり防止剤、

安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号明細書および同第2,694,716号明細書に記載のチアソニウム塩、米国特許第2,886,437号明細書および同第2,444,605号明細書に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号明細書に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号明細書に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号明細書に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号明細書に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号明細書に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号明細書および同第2,597,915号明細書に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号明細書および同第4,442,202号明細書に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号明細書および同第4,137,079号明細書、同第4,138,365号明細書および同第4,459,350号明細書に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号明細書に記載のリン化合物などがある。

【0071】

本発明の熱現像画像記録材料は、高感度化やかぶり防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。本発明で用いる安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許第4,784,939号明細書、同第4,152,160号明細書、特開平9-329863号公報、同9-329864号公報、同9-281637号公報などに記載の化合物が挙げられる。安息香酸類は画像記録材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。安息香酸類の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル以上2モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0072】

本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にかぶり防止剤として水銀(I)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは 1×10^{-9} モル $\sim 1 \times 10^{-3}$ モル、さらに好ましくは 1×10^{-8} モル $\sim 1 \times 10^{-4}$ モルの範囲である。

本発明で特に好ましく用いられるかぶり防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号公報、同50-120328号公報、同51-121332号公報、同54-58022号公報、同56-70543号公報、同56-99335号公報、同59-90842号公報、同61-129642号公報、同62-129845号公報、特開平6-208191号公報、同7-5621号公報、同7-2781号公報、同8-15809号公報、米国特許第5,340,712号明細書、同5,369,000号明細書、同5,464,737号明細書に開示されているような化合物が挙げられる。

特願平 1 1 - 8 7 2 9 7 号明細書に記載の式(P)で表される親水性有機ハロゲン化物がかぶり防止剤として好ましく用いられる。具体的には、同明細書に記載の(P-1)～(P-118)が好ましく用いられる。

有機ハロゲン化物の添加量は、Ag 1 molに対するmol量(mol/molAg)で示して、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 2$ mol/molAg、より好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 1$ mol/molAg、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ mol/molAgである。これらは1種のみを用いても2種以上を併用しても良い。

【0073】

また、特願平 1 1 - 8 7 2 9 7 号明細書に記載の式(Z)で表されるサリチル酸誘導体がかぶり防止剤として好ましく用いられる。具体的には、同明細書に記載の(A-1)～(A-60)が好ましく用いられる。

式(Z)で表されるサリチル酸誘導体の添加量は、Ag 1 molに対するmol量(mol/molAg)で示して、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ mol/molAg、より好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ mol/molAg、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ mol/molAgである。これらは1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

本発明に用いられるかぶり防止剤は、水あるいは適当な有機溶媒、例えばアルコール類(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコー

ルなど)、ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトンなど)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、サンドグライNDERミル、マントンゴーリン、マイクロフルイダイザーあるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0074】

かぶり防止剤は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。画像形成層は還元可能な銀塩（有機銀塩）を含有する層であり、好ましくはさらに感光性ハロゲン化銀を含有する感光性層であることが好ましい。

本発明の熱現像画像記録材料には現像を抑制あるいは促進して現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでもよいが、 Ar-SM 、 Ar-S-S-Ar で表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例え

ば、ハロゲン(例えば、BrおよびCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの)、アルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの)およびアリアル(置換基を有していてもよい)からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物をとしては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-(ベンゾチアゾール)、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、3-(5-メルカプトテトラゾール)-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N'-[3-(5-メルカプトテトラゾリル)フェニル]ウレア、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

これらのメルカプト化合物の添加量としては乳剤層中に銀1モル当たり0.0001～1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.001～0.3モルの量である。

【0075】

本発明の熱現像画像記録材料において用いるバインダーとしては以下に述べるポリマーラテックスを用いることが好ましい。

本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層のうち少なくとも1層は以下に述べるポリマーラテックスを全バインダーの50重量%以上として用いた画像形成層で

あることが好ましい(以降この画像形成層を「本発明における画像形成層」、バインダーに用いるポリマーラテックスを「本発明で用いるポリマーラテックス」と表す。)。また、ポリマーラテックスは画像形成層だけではなく、保護層やバック層に用いてもよく、特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像画像記録材料を用いる場合には、保護層やバック層にもポリマーラテックスを用いることが好ましい。ただしここで言う「ポリマーラテックス」とは水不溶な疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお本発明で用いるポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1~50000nm、より好ましくは5~1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【 0 0 7 6 】

本発明で用いるポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

本発明の熱現像画像記録材料におけるバインダーとして好ましく用いるポリマーラテックスのガラス転移温度(T_g)は保護層、バック層と画像形成層とでは好ましい範囲が異なる。画像形成層にあっては熱現像時に写真有用素材の拡散を促すため、-30~40℃であることが好ましい。保護層やバック層に用いる場合には種々の機器と接触するために25~70℃のガラス転移温度が好ましい。

本発明で用いるポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃~90℃、より好ましくは0℃~70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの

最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。

【0077】

本発明で用いるポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも分枝鎖のポリマーでも、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507

、(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂としてはG351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513(以上旭化成工業(株)製)、アロンD7020、D504、D5071(以上三井東圧(株)製)など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。

【0078】

本発明における画像形成層は全バインダーの50重量%以上として上記ポリマーラテックスが好ましく用いられるが、70重量%以上として上記ポリマーラテックスが用いられることがさらに好ましい。

本発明における画像形成層には必要に応じて全バインダーの50重量%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は画像形成層の全バインダーの30重量%以下、さらには15重量%以下が好ましい。

本発明における画像形成層は、水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒(分散媒)の60重量%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。具体的な溶媒組成の例としては以下のようなものがある。水/メタノール=90/10、水/メタノール=70/30、水/エタノール=90/10、水/イソプロパノール=90/10、水/ジメチルホルムアミド=95/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=90/5/5。(ただし数字は重量%を表す。)

【0079】

さらに、保護層用のバインダーとして、特願平 1 1 - 6 8 7 2 号明細書の段落番号【0025】～【0029】に記載の有機概念図に基づく無機性値を有機性値で割ったI/O値の異なるポリマーラテックスの組み合わせを好ましく用いる

ことができる。

それぞれの層には、特願平 10-199626 号明細書の段落番号 [0023] ~ [0041] に記載の官能基を導入した第一のポリマーラテックスとこの第一のポリマーラテックスと反応しうる官能基を有する架橋剤及び／または第二のポリマーラテックスを用いて形成させることもできる。

官能基の具体例としては、カルボキシル基、ヒドロキシル基、イソシアネート基、エポキシ基、N-メチロール基、オキサゾリニル基など、架橋剤としては、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、メチロール化合物、ヒドロキシ化合物、カルボキシル化合物、アミノ化合物、エチレンイミン化合物、アルデヒド化合物、ハロゲン化合物などから選ばれる。架橋剤の具体例として、イソシアネート化合物：ヘキサメチレンイソシアネート、デュラネート WB40-80D、WX-1741（旭化成工業（株）製）、バイヒジュール 3100（住友バイエルウレタン（株）製）、タケネート WD725（武田薬品工業（株）製）、アクアネート 100、200（日本ポリウレタン（株）製）、特開平 9-160172 号公報に記載の水分散型ポリイソシアネート、アミノ化合物：スミテックスレジン M-3（住友化学工業（株）製）、エポキシ化合物：デナコール EX-614B（ナガセ化成工業（株）製）、ハロゲン化合物：2,4ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウムなどが挙げられる。

【0080】

本発明における画像形成層用の全バインダー量は $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1.0 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

本発明における保護層用の全バインダー量は $0.2 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.5 \sim 6.0 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

本発明におけるバック層用の全バインダー量は $0.01 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.05 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

これらの各層は、2層以上設けられる場合がある。画像形成層が2層以上である場合は、すべての層のバインダーとしてポリマーラテックスを用いることが好ましい。また、保護層は画像形成層上に設けられる層であり2層以上存在する場

合もあるが、少なくとも1層、特に最外層の保護層にポリマーラテックスが用いられることが好ましい。また、バック層は支持体バック面の下塗り層の上部に設けられる層であり2層以上存在する場合もあるが、少なくとも1層、特に最外層のバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。

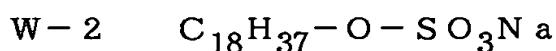
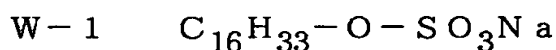
本発明における画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0081】

本発明で用いる滑り剤の種類は特に制限はなく、物体表面に存在させた時に、存在させない場合に比べて物体表面の摩擦係数を減少させる化合物であればいずれでもよい。

本発明に用いられる滑り剤の例としては、特開平11-84573号公報の段落番号【0061】～【0064】、特願平11-106881号明細書の段落番号【0049】～【0062】に記載の化合物である。

好ましい滑り剤の具体例としては、セロゾール524（主成分カルナバワックス）、ポリロンA、393、H-481（主成分ポリエチレンワックス）、ハイミクロンG-110（主成分エチレンビスステアリン酸アマイド）、ハイミクロンG-270（主成分ステアリン酸アマイド）（以上、中京油脂（株）製）、または



で表される化合物などがある。

滑り剤の使用量は添加層のバインダー量の0.1～50重量%であり、好ましくは0.5～30重量%である。

【0082】

本発明の熱現像画像記録材料を熱現像処理する場合において、特願平10-346561号明細書、特願平11-106881号明細書に記載されるような、予備加熱部分是对向ローラーで熱現像画像記録材料を搬送し、熱現像処理部は画像形成層を有する側をローラーの駆動により、その反対側のバック面を平滑面に滑らせて搬送する熱現像処理装置を用いる場合は、現像処理温度における熱現像

画像記録材料の画像形成層を有する側の最表面層とバック面の最表面層との摩擦係数の比は、1.5以上であり、その上限に特に制限はないが、30程度である。また、 μ_b は1.0以下、好ましくは0.8~0.05である。この値は、下記の式によって求められる。

摩擦係数の比＝熱現像機のローラー部材と画像形成層を有する面との動摩擦係数 (μ_e) / 熱現像機の平滑面部材とバック面との動摩擦係数 (μ_b)

本発明において熱現像処理温度での熱現像処理機部材と画像形成層を有する面および／またはその反対面の最表面層の滑り性は、最表面層に滑り剤を含有させ、その添加量を変えて調整することができる。

【0083】

本発明の熱現像画像記録材料の支持体の両面には、特開昭64-20544号公報、特開平1-180537号公報、特開平1-209443号公報、特開平1-285939号公報、特開平1-296243号公報、特開平2-24649号公報、特開平2-24648号公報、特開平2-184844号公報、特開平3-109545号公報、特開平3-137637号公報、特開平3-141346号公報、特開平3-141347号公報、特開平4-96055号公報、米国特許第4645731号明細書、特開平4-68344号公報、特許第2557641号P2右欄20行目~P3右欄30行目、特願平10-221039号明細書の段落番号[0020]~[0037]、特願平11-106881号明細書の段落番号[0063]~[0080]に記載の塩化ビニリデン単量体の繰り返し単位を70重量%以上含有する塩化ビニリデン共重合体を含む下塗り層を設けることが好ましい。

【0084】

塩化ビニリデン単量体が70重量%未満の場合は、十分な防湿性が得られず、熱現像後の時間経過における寸法変化が大きくなってしまう。また、塩化ビニリデン共重合体は、塩化ビニリデン単量体のほかの構成繰り返し単位としてカルボキシル基含有ビニル単量体の繰り返し単位を含むことが好ましい。このような構成繰り返し単位を含ませるのは、塩化ビニル単量体のみでは、重合体（ポリマー）が結晶化してしまい、防湿層を塗設する際に均一な膜を作り難くなり、また重

合体（ポリマー）の安定化のためにはカルボキシル基含有ビニル単量体が不可欠であるからである。

本発明で用いる塩化ビニリデン共重合体の分子量は、重量平均分子量で45000以下、さらには10000以上45000以下が好ましい。分子量が大きくなると塩化ビニリデン共重合体層とポリエステル等の支持体層との接着性が悪化してしまう。

【0085】

塩化ビニリデン共重合体の含有量は、塩化ビニリデン共重合体を含有する下塗り層の片面当たりの合計膜厚として0.3 μm 以上であり、好ましくは0.3 μm 以上4 μm 以下の範囲である。

なお、下塗り層としての塩化ビニリデン共重合体層は、支持体に直接設けられる下塗り層第1層として設けることが好ましく、通常は片面ごとに1層ずつ設けられるが、場合によっては2層以上設けてもよい。2層以上の多層構成とするときは、塩化ビニリデン共重合体量が合計で所望の範囲となるようにすればよい。

このような層には塩化ビニリデン共重合体のほか、架橋剤やマッド剤などを含有させてもよい。

【0086】

支持体は必要に応じて塩化ビニリデン共重合体層のほか、SBR、ポリエステル、ゼラチン等をバインダーとする下塗り層を塗布してもよい。これらの下塗り層は多層構成としてもよく、また支持体に対して片面または両面に設けてもよい。下塗り層の一般的厚み（1層当たり）は0.01～5 μm 、より好ましくは0.05～1 μm である。

本発明の熱現像画像記録材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル、硝酸セルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、シンジオタクチックポリスチレン、ポリカーボネート、両面がポリエチレンで被覆された紙支持体などを含む。このうち二軸延伸したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（PET）は強度、寸法安定性、耐薬品性などの点から好ましい。支持体の厚みは下塗り層を除いたベース厚みで90～180 μm であることが好ましい。

【0087】

本発明の熱現像画像記録材料に用いる支持体は、特開平10-48772号公報、特開平10-048772号公報、特開平10-010676号公報、特開平10-010677号公報、特願平9-225131号明細書、特願平9-308898号明細書に記載の二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

このような熱処理後における支持体の120℃ 30秒加熱による寸法変化率は縦方向(MD)が-0.03%～+0.01%、横方向(TD)が0～0.04%であることが好ましい。

【0088】

本発明の熱現像画像記録材料には、ゴミ付着の減少、スタチックマーク発生防止、自動搬送工程での搬送不良防止などの目的で、特開平11-84573号公報の段落番号【0040】～【0051】に記載の導電性金属酸化物及び／またはフッ素系界面活性剤を用いて帯電防止することができる。

導電性金属酸化物としては、米国特許第5575957号公報、特願平10-041302号明細書の段落番号【0012】～【0020】に記載のアンチモンでドーピングされた針状導電性酸化錫、特開平4-29134号公報に記載のアンチモンでドーピングされた繊維状酸化錫が好ましく用いられる。

金属酸化物含有層の表面比抵抗(表面抵抗率)は25℃20%RHの雰囲気下で $10^{12}\Omega$ 以下、好ましくは $10^{11}\Omega$ 以下がよい。これにより良好な帯電防止性が得られる。このときの表面抵抗率の下限は特に制限されないが、通常 $10^7\Omega$ 程度である。

【0089】

本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層を有する面およびその反対面の最外層表面の少なくとも一方、好ましくは両方のベック平滑度は、2000秒以下であり、より好ましくは10秒～2000秒である。

本発明におけるベック平滑度は、日本工業規格(JIS)P8119「紙およ

び板紙のベック試験器による平滑度試験方法」および T A P P I 標準法 T 4 7 9 により容易に求めることができる。

熱現像画像記録材料の画像形成層を有する面の最外層およびその反対面の最外層のベック平滑度は、特開平 1 1 - 8 4 5 7 3 号公報の段落番号 [0 0 5 2] ~ [0 0 5 9] に記載の如く、前記両面の層に含有させるマツト剤の粒径 & 添加量を適宜変化させることによってコントロールすることができる。

本発明において、下塗層及び／又はバック層は特開平 1 1 - 8 4 5 7 3 号公報の段落番号 [0 2 0 4] ~ [0 2 0 8] 、特願平 1 1 - 1 0 6 8 8 1 号明細書の段落番号 [0 2 4 0] ~ [0 2 4 1] に記載の如くハレーション防止の目的で、染料を含有することができる。

【 0 0 9 0 】

本発明の熱現像画像記録材料は好ましくは、感光性ハロゲン化銀を含有する。本発明に用いることのできる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア／シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造としては好ましくは 2 ~ 5 重構造、より好ましくは 2 ~ 4 重構造のコア／シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【 0 0 9 1 】

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー 1978 年 6 月の第 17029 号、および米国特許第 3,700,458 号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.12\text{ }\mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう粒子

サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、たとえば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0092】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci., 29.165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VIII族の金属または金属錯体を含むことが好ましい。周期律表の第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-8} モルから 1×10^{-4} モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号公報等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。

【0093】

本発明に用いられるロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。たとえば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザラト等を持つもの、たとえば、

ヘキサクロロロジウム (III) 錯塩、ペンタクロロアコロジウム (III) 錯塩、テトラクロロジアコロジウム (III) 錯塩、ヘキサブロモロジウム (III) 錯塩、ヘキサアンミンロジウム (III) 錯塩、トリオキザトロジウム (III) 錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（たとえば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（たとえばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

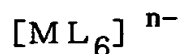
【0094】

これらのロジウム化合物の添加量はハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-8} モル～ 5×10^{-4} モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 5×10^{-8} モル～ 1×10^{-5} モルである。

これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0095】

本発明に用いられるルテニウム、オスミウムは特開昭63-2042号公報、特開平1-285941号公報、同2-20852号公報、同2-20855号公報等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。



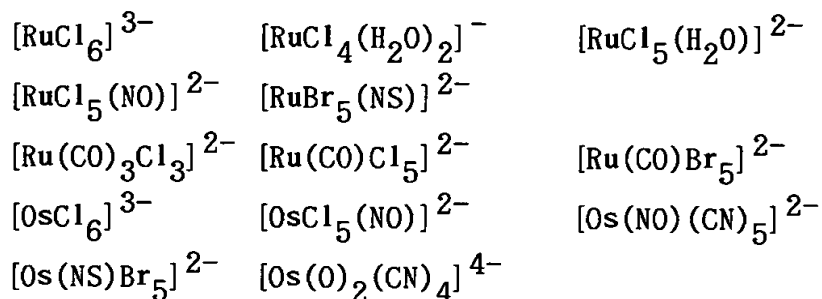
ここでMはRuまたはOsを表し、Lは配位子を表し、nは0、1、2、3または4を表す。

この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。

また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアニド配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下

に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 9 6 】



【 0 0 9 7 】

これらの化合物の添加量はハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-9} モル $\sim 1 \times 10^{-4}$ モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 1×10^{-8} モル $\sim 1 \times 10^{-5}$ モルである。

これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

これらの化合物をハロゲン化銀の粒子形成中に添加してハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属錯体の粉末もしくは NaCl、KCl と一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第 3 の溶液として添加し、3 液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるいは粒子形成中に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入する方法などがある。特に粉末もしくは NaCl、KCl と一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【 0 0 9 8 】

本発明においては、イリジウム化合物として種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジ

ウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に、コバルト、鉄、レニウム、ニッケル、クロム、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛、等の金属原子を含有してもよい。コバルト、鉄、クロムの化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオン、ヘキサシアノクロム酸イオン、ヘキサシアノルテニウム酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体の含有相は均一でも、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

上記金属はハロゲン化銀 1 モルあたり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルが好ましい。また、上記金属を含有せしめるには単塩、複塩、または錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。

【0099】

感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤に金増感を施す場合に用いられる金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては塩化金酸、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロ

チオシアネート、ピリジルトリクロロゴールドなどがあげられる。

金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} モル以上 10^{-3} モル以下、より好ましくは 10^{-6} モル以上 5×10^{-4} 以下である。

【0100】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤は金増感と他の化学増感とを併用することが好ましい。他の化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの既知の方法を用いることができる。金増感法と組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、セレン増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

本発明に好ましく用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モルであり、より好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-3}$ モルである。

【0101】

本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、通常、不安定型および／または非不安定型セレン化合物を添加して40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭44-15748号公報、同43-13489号公報、特開平4-25832号公報、同4-109240号公報、同3-121798号公報等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平4-324855号公報中の一般式(VIII)および(IX)で示される化合物を用いることが好ましい。

本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成させる化合物である。ハロゲン化銀乳

剤中のテルル化銀生成速度については特開平5-313284号公報に記載の方法で試験することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。具体的には、米国特許第1,623,499号明細書、同第3,320,069号明細書、同第3,772,031号明細書、英国特許第235,211号、同第1,121,496号、同第1,295,462号、同第1,396,696号、カナダ特許第800,958号、特開平4-204640号公報、同3-53693号公報、同3-131598号公報、同4-129787号公報、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション (J.Chem.Soc.Chem.Comm.) 635(1980), ibid 1102(1979), ibid 645(1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション (J.Chem.Soc.Perkin.Trans.) 1,2191(1980)、S.パタイ(S.Patai) 編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ (The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol 1(1986)、同 Vol 2(1987)に記載の化合物を用いることができる。特に特開平5-313284号公報中の一般式(II), (I II), (IV)で示される化合物が好ましい。

【 0 1 0 2 】

本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-3} モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、好ましくは7~10であり、温度としては40~95℃、好ましくは45~85℃である。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させても

よい。

本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入することにより還元増感することができる。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤は、欧州特許293,917号に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明の熟現像画像記録材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。

【0103】

感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

本発明においては増感色素を用いることができる。増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので有ればいかなるものでもよい。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロホーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増

感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item1831X項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメジャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0104】

赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号公報に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号公報に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号公報に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号公報に記載の色素1から20、特開昭62-284343号公報に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号公報に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

750~1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号明細書、同3,719,495号明細書、同3,877,943号明細書、英国特許1,466,201号、同1,469,117号、同1,422,057号、特公平3-10391号公報、同6-52387号公報、特開平5-341432号公報、同6-194781号公報、同6-301141号公報に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0105】

本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭62-58239号公報、同3-13863号公報、同3-138642号公報、同4-255840号公報、同5-72659号公報、同5-72661号公報、同6-222491号公報、同2-230506号公報、同6-258757号公報、同6-317868号公報、同6-324425号公報、特表平7-500926号公報、米国特許5,541,054号明細書に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平3-163440号公報、同6-301141号公報、米国特許第5,441,899号明細書に記載された色素)、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号公報、同49-105524号公報、同51-127719号公報、同52-80829号公報、同54-61517号公報、同59-214846号公報、同60-6750号公報、同63-159841号公報、特開平6-35109号公報、同6-59381号公報、同7-146537号公報、同7-146537号公報、特表平5-50111号公報、英国特許第1,467,638号、米国特許第5,281,515号明細書に記載された色素)が挙げられる。

また、J-bandを形成する色素として、米国特許第5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書の実施例5に記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-48753号公報に開示されている色素があり、これらの色素を本発明に好ましく用いることができる。

【0106】

これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質はResearch Disclosure 176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは特公昭49-25500号公報、同43-4933号公報、特開昭59-19032号公報、同59-192242号公報等に記載されている。

増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオ

ロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0107】

また、米国特許3,469,987号明細書等が開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号公報、同44-27555号公報、同57-22091号公報等が開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許第3,822,135号明細書、同4,006,025号明細書等が開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号公報、同58-105141号公報が開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号公報が開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0108】

増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であつてもよい。例えば米国特許第2,735,766号明細書、同第3,628,960号明細書、同4,183,756号明細書、同第4,225,666号明細書、特開昭58-184142号公報、同60-196749号公報等の明細書が開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱塩工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号公報等の明細書が開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号明細書、特開昭58-7629号公報等の明細書が開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなど

して分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0 1 0 9】

本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ~1モルが好ましく、 10^{-4} ~ 10^{-1} モルがさらに好ましい。

本発明の熱現像画像記録材料の熱現像処理前の膜面 pH は 6 以下であることが保存時のカブリを低減させる上で好ましく、特に 5. 5 以下、さらに好ましくは 5. 3 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。

膜面 pH の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。

【0 1 1 0】

なお、本発明の熱現像画像記録材料の膜面 pH を測定する場合には、熱現像処理前の熱現像画像記録材料 2. 5 c m × 2. 5 c m を舟形に折り、その画像形成層側に 3 0 0 μ l の蒸留水を滴下し、3 0 分静置した後に、その滴下液を pH B O Y - P 2 (新電元工業株式会社製、半導体方式の pH 計) にて 1 分間測定することが好ましい。

本発明の熱現像画像記録材料の感光性層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号明細書に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコーン樹脂などを用いることができる。

本発明における画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、米国特許第3,253,921号明細書、同第2,274,782号明細書、同第2,527,583号明細書および同第2,956,879号明細書に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を含む写真要素において使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,699号明細書に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量と

しては露光波長での吸光度が0.1～3が好ましく、0.2～1.5が特に好ましい。

【0 1 1 1】

本発明の熱現像画像記録材料の感光性層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。本発明の熱現像画像記録材料の感光性層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキシノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料(例えば特開平5-341441号公報に記載の化合物1～9、特開平5-165147号公報に記載の化合物3-6～18および3-23～38など)、アゾメチン染料(特開平5-341441号公報に記載の化合物17～47など)、インドアニリン染料(例えば特開平5-289227号公報に記載の化合物11～19、特開平5-341441号公報に記載の化合物47、特開平5-165147号公報に記載の化合物2-10～11など)およびアゾ染料(特開平5-341441号公報に記載の化合物10～16)が挙げられる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でもよい。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に 1 m^2 当たり $1 \times 10^{-6} \text{ g}$ 以上 1 g 以下の範囲で用いることが好ましい。

【0 1 1 2】

本発明の熱現像画像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であっても、支持体を挟んで両側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有する、いわゆる両面感光材料であってもよい。

本発明においてバック層は、所望の範囲での最大吸収が約0.3以上2.0以下であることが好ましい。所望の範囲が750～1400nmである場合には、750～360nmにおける光学濃度が0.005以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有するハレーション防止層であることが好ましい。所望の範囲が750nm以下である場合には、画像形成前の所望範囲の最大吸収が0.3

以上2.0以下であり、さらに画像形成後の360～750nmの光学濃度が0.005以上0.3未満になるようなハレーション防止層であることが好ましい。画像形成後の光学濃度を上記の範囲に下げる方法としては特に制限はないが、例えばベルギー特許第733,706号に記載されたように染料による濃度を加熱による消色で低下させる方法、特開昭54-17833号公報に記載の光照射による消色で濃度を低下させる方法等が挙げられる。

【0 1 1 3】

本発明でハレーション防止染料を使用する場合、該染料は所望の範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記バック層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でもよい。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号公報、特開平2-216140号公報、同7-13295号公報、同7-11432号公報、米国特許第5,380,635号明細書に記載の染料、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号公報、同53-132334号公報、同56-501480号公報、同57-16060号公報、同57-68831号公報、同57-101835号公報、同59-182436号公報、特開平7-36145号公報、同7-199409号公報、特公昭48-33692号公報、同50-16648号公報、特公平2-41734号公報、米国特許第4,088,497号明細書、同4,283,487号明細書、同4,548,896号明細書、同5,187,049号明細書がある。

【0 1 1 4】

本発明の熱現像画像記録材料の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としては、米国特許第4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号明細書などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号公報、米国特許

第5,380,644号明細書などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号公報、特開昭63-188135号公報などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許3,885,965号明細書などに記載のポリシロキサン系界面活性剤、特開平6-301140号公報などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0 1 1 5】

本発明の熱現像画像記録材料は、帯電防止のため、例えば、可溶性塩（例えば塩化物、硝酸塩など）、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号明細書および同第3,206,312号明細書に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第3,428,451号明細書に記載のような不溶性無機塩、特開昭60-252349号公報、同57-104931号公報に記載されている酸化スズ微粒子などを含む層を有してもよい。

本発明の熱現像画像記録材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号公報10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号、米国特許第3,432,300号明細書、同第3,698,909号明細書、同第3,574,627号明細書、同第3,573,050号明細書、同第3,764,337号明細書および同第4,042,394号明細書に例示されている。

本発明の熱現像画像記録材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の画像記録材料はその画像記録材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の画像記録材料とならないことが好ましい。

【0 1 1 6】

本発明において、像様露光に用いられる露光装置は露光時間が 10^{-7} 秒未満の露光が可能な装置であればいずれでもよいが、一般的にはLaser Diode (LD)、Light Emitting Diode (LED) を光源に使用した露光装置が好ましく用いられる。特に、LDは高出力、高解像度の点でより好ましい。これらの光源は目的波長範囲の電磁波スペクトルの光を発生することができるものであればいずれでもよい。例えばLDであれば、色素レーザー、ガスレーザー、固体レーザー、

半導体レーザーなどを用いることができる。

露光は光源の光ビームをオーバーラップさせて露光し、オーバーラップとは副走査ピッチ幅がビーム径より小さいことをいう。オーバーラップとは例えば、ビーム径をビーム強度の半値幅（FWHM）で表わしたとき FWHM / 副走査ピッチ幅（オーバーラップ係数）で定量的に表現することができる。

本発明ではこのオーバーラップ係数が 0.2 以上であることが好ましい。

本発明に使用する露光装置の光源の走査方式は特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。

【0117】

本発明の熱現像画像記録材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号公報などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技術や、国際公開第W O 95/31754号公報などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

本発明の熱現像画像記録材料の画像形成方法の加熱現像工程はいかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージワイズに露光した画像記録材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像画像記録をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして特公平5-56499号公報、特許公報第684453号、特開平9-292695号公報、特開平9-297385号公報および国際公開第W O 95/30934号公報に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして特開平7-13294号公報、国際公開第W O 97/28489号公報、同97/28488号公報および同97/28487号公報に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましい。

本発明の熱現像画像記録材料の熱現像時の寸法変化による処理ムラを防止する方法として、80℃以上115℃未満の温度で画像が出ないようにして5秒以上加熱し

た後、110℃以上140℃以下で熱現像して画像形成させる方法（いわゆる多段階加熱方法）が有効である。

【0 1 1 8】

本発明の熱現像画像記録材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を図4に示す。図4は熱現像機の側面図を示したものである。図4の熱現像機は熱現像画像記録材料50を平面状に矯正及び予備加熱しながら加熱部に搬入する搬入ローラー対51（下部ローラーがヒートローラー）と熱現像後の熱現像後の熱現像画像記録材料50を平面状に矯正しながら加熱部から搬出する搬出ローラー対52を有する。熱現像画像記録材料50は搬入ローラー対51から搬出ローラー対52へと搬送される間に熱現像される。この熱現像中の熱現像画像記録材料50を搬送する搬送手段は画像形成層を有する面が接触する側に複数のローラー53が設置され、その反対側のバック面が接触する側には不織布（たとえばポリフェニレンサルファイトやテフロンから成る）等が貼り合わされた平滑面54が設置される。熱現像画像記録材料50は画像形成層を有する面に接触する複数のローラー53の駆動により、バック面は平滑面54の上を滑って搬送される。加熱手段はローラー53の上部及び平滑面54の下部に熱現像画像記録材料50の両面から加熱されるように加熱ヒーター55が設置される。この場合の加熱手段としては板状ヒーター等が挙げられる。ローラー53と平滑面54とのクリアランスは平滑面の部材により異なるが、熱現像画像記録材料50が搬送できるクリアランスに適宜調整される。好ましくは0～1 mmである。

【0 1 1 9】

ローラー53の表面の材質及び平滑面54の部材は、高温耐久性があり、熱現像画像記録材料50の搬送に支障がなければ何でも良いが、ローラー表面の材質はシリコンゴム、平滑面の部材は芳香族ポリアミドまたはテフロン（PTFE）製の不織布が好ましい。加熱手段としては複数のヒーターを用い、それぞれ加熱温度を自由に設定することが好ましい。

なお、熱現像処理部の上流の予備加熱部は、熱現像温度よりも低く（例えば10～30℃程度程度低く）、熱現像画像記録材料中の水分量を蒸発させるのに十分な温度および時間に設定することが望ましく、熱現像画像記録材料50の支持

体のガラス転移温度 (T_g) よりも高い温度で、現像ムラが出ないように設定することが好ましい。

【0120】

また、熱現像処理部の下流にはガイド板 56 が設置され、さらに、徐冷部が設置される。

ガイド板は熱伝導率の低い素材が好ましく、熱現像画像記録材料に変形が起こらないようにするために冷却は徐々に行うのが好ましい。

以上、図示例に従って説明したが、これに限らず、例えば特開平7-13294号公報に記載のものなど、本発明の実施に用いられる熱現像機は種々の構成のものであってもよい。また、本発明において好ましく用いられる多段加熱方法の場合は、上述のような装置において、加熱温度の異なる熱源を2個以上設置し、連続的に異なる温度で加熱するようにすればよい。

本発明の好ましい態様においては、画像形成層及び保護層に加えて、必要に応じて中間層を設けてもよいが、生産性の向上などを目的として、これらの複数の層を水系において同時重層塗布する。塗布方式はエクストルージョン塗布、スライドビード塗布、カーテン塗布などがあるが、特願平10-292849号の明細書中の図1で開示されているスライドビード塗布方式が特に好ましい。

【0121】

ゼラチンを主バインダーとして用いるハロゲン化銀写真感光材料の場合では、コーティング台の下流に設けられている第一乾燥ゾーンで急冷され、その結果、ゼラチンのゲル化が起こり、塗布膜は冷却固化される。冷却固化されて流動の止まった塗布膜は続く第二乾燥ゾーンに導かれ、これ以降の乾燥ゾーンで塗布液中の溶媒が揮発され、成膜される。第二乾燥ゾーン以降の乾燥方式としては、U字型のダクトからローラー支持された支持体に噴流を吹き付けるエアーループ方式や円筒状のダクトに支持体をつるまき状に巻き付けて搬送乾燥する、つるまき方式（エアーフローティング方式）などが挙げられる。

バインダーの主成分がポリマーラテックスである塗布液では、急冷では塗布液の流動を停止させることができないため、第一乾燥ゾーンのみでは予備乾燥が不十分である場合もある。この場合は、ハロゲン化銀写真感光材料のような乾燥方

式では流れムラや乾燥ムラが生じ、塗布面状に重大な欠陥を生じやすい。

【0122】

本発明における好ましい乾燥方式は、特願平10-292849号明細書に記載されているような第一乾燥ゾーン、第二乾燥ゾーンを問わず、少なくとも恒率乾燥が終了するまでの間は水平乾燥ゾーンで乾燥させる方式である。塗布直後から水平乾燥ゾーンに導かれるまでの支持体の搬送は、水平搬送であってもなくてもどちらでもよく、塗布機の水平方向に対する立ち上がり角度としては $0\sim 70^{\circ}$ の間にあればよい。また、水平乾燥ゾーンとは、支持体が塗布機の水平方向に対して上下に $\pm 15^{\circ}$ 以内に搬送されればよく、水平搬送を意味するものではない。

本明細書における恒率乾燥とは、液膜温度が一定で流入する熱量全てが溶媒の蒸発に使用される乾燥過程を意味する。減率乾燥とは、乾燥末期になると種々の要因（水分移動の材料内部拡散が律速になる、蒸発表面の後退など）により乾燥速度が低下し、与えられた熱は液膜温度上昇にも使用される乾燥過程を意味する。恒率過程から減率過程に移行する限界含水率は $200\sim 300\%$ である。恒率乾燥が終了する時には、流動が停止するまで十分乾燥が進むため、ハロゲン化銀写真感光材料のような乾燥方式も採用することができるが、本発明においては恒率乾燥後も最終的な乾燥点まで水平乾燥ゾーンで乾燥させることが好ましい。

【0123】

本発明における好ましい乾燥条件は、画像形成層および／または保護層を形成する時の乾燥条件が、恒率乾燥時の液膜表面温度が用いられるポリマーラテックスの最低造膜温度(MTF; 通常ポリマーの T_g より $3\sim 5^{\circ}\text{C}$ 高い)以上で、通常は製造設備の制限より $25^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ であることが多い。また、減率乾燥時の乾球温度は用いる支持体の T_g 未満の温度(PETの場合通常 80°C 以下)が好ましい。本明細書における液膜表面温度とは、支持体に塗布された塗布液膜の溶媒液膜表面温度を言い、乾球温度とは乾燥ゾーンの乾燥風の温度を意味する。

恒率乾燥時の液膜表面温度が低くなる条件で乾燥した場合、乾燥が不十分となりやすい。このため特に保護層の造膜性が著しく低下し、膜表面に亀裂が生じやすくなる。また、膜強度も弱くなり、露光機や熱現像機での搬送中に傷がつきや

すくなるなどの重大な問題が生じやすくなる。

【0124】

一方、高い液膜表面温度となる条件で乾燥した場合、主としてポリマーラテックスから構成される保護層が速やかに皮膜を形成し、一方画像形成層などの下層は流動性が停止していないので、表面の凹凸が発生しやすくなる。また、支持体（ベース）にガラス転移温度よりも高い過剰の熱がかかると、感光材料の寸度安定性、耐巻き癖性も悪くなる傾向にある。

下層を塗布乾燥してから上層を塗布する逐次塗布においても同様であるが、特に、下層の乾燥前に上層を塗布して、両層を同時に乾燥する同時重層塗布を行うための塗布液物性としては、画像形成層の塗布液と保護層の塗布液のpH差が2.5以下であることが好ましく、このpH差は小さい程好ましい。塗布液のpH差が大きくなると塗布液界面でミクロな凝集が生じやすくなり、長尺連続塗布時に塗布筋などの重大な面状故障が発生しやすくなる。

画像形成層の塗布液粘度は25℃で15～100cPが好ましく、さらに好ましくは30～70cPである。一方、保護層の塗布液粘度は25℃で5～75cPが好ましく、さらに好ましくは20～50cPである。これらの粘度はB型粘度計によって測定される。

【0125】

乾燥後の巻取りは温度20～30℃、相対湿度45±20%の条件下で行うことが好ましく、巻姿はその後の加工形態に合わせEm面を外または内を選択できる。なお、感材の包袋湿度20～55%（25℃測定）の範囲で制御されることが好ましい。

本発明において塗布液の脱泡は、塗布液を塗布される前に減圧脱気し、更に1.5kg/cm²以上の加圧状態に保ち、かつ気液界面が生じないようにして連続的に送液しながら超音波振動を与える方式が好ましい。具体的には、特公昭55-6405号公報（4頁20行から7頁11行）に記載されている方式が好ましい。例えば、このような脱泡を行う装置としては、特願平10-290003号明細書の実施例図3に示される構成のものがある。

従来から用いられているハロゲン化銀を含みゼラチンを基体とする粘性液であ

る写真乳剤塗布液は、通常加圧送液するだけで気泡が液中に溶解、消滅してしまい、塗布時大気圧下に戻されても気泡が析出するようなことはほとんどない。

ところが、本実施態様で用いる有機銀塩を含み、チキソトロピー性を有する塗布液の場合は、加圧送液だけでは脱泡が不十分であり、気液界面が生じないようにして送液しながら超音波振動を与え脱泡することが必要である。

【0126】

加圧条件として1.5 kg/cm²以上、好ましくは1.8 kg/cm²以上である。その上限に特に制限はないが、通常5 kg/cm²程度である。与えられる超音波の音圧は0.2 V以上、好ましくは0.5 V以上3.0 V以下であり、一般的に音圧は高い方が好ましいが、音圧が高すぎるとキャピテーションにより部分的に高温状態になりカブリの発生原因となる。周波数は特に制約はないが、通常10 kHz以上、好ましくは20 kHz～200 kHzである。なお、減圧脱気は、タンク内（通常、調液タンクもしくは貯蔵タンク）を密閉減圧し、塗布液中の気泡径を増大させ、浮力をかせぎ脱気させることを指し、減圧脱気の際の減圧条件は-200 mmHg ないしそれより低い圧力条件、好ましくは-250 mmHg ないしそれより低い圧力条件とし、その最も低い圧力条件は特に制限はないが通常-800 mmHg 程度である。減圧時間は30分以上、好ましくは45分以上、その上限は特に制限はない。

以下に実施例をもって本発明の効果を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0127】

【実施例】

<実施例1>

《有機酸銀分散物Aの調製》

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名 Edenor C22-85R）876 g、蒸留水4230 ml、5N-NaOH水溶液492 ml、tert-ブチルアルコール1200 mlを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀404 gを含む水溶液（pH 4.0）2062 mlを用意し、10℃にて保温した。6350 mlの蒸留水と300 mlのtert-ブチルアルコールを

入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ62分10秒と60分かけて添加した。この時、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。

【0128】

このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が上がらないようにコントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム量をコントロールした。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調節した。

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

得られたベヘン酸銀の粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均投影面積径0.52 μm 、平均粒子厚み0.14 μm 、平均球相当径の変動係数15%の鱗片状の結晶であった。

【0129】

つぎに、以下の方法でベヘン酸銀の分散物を作成した。乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217, 平均重合度:約1700)7.4gおよび水を添加し、全体量を3850gとしてからホモミキサーにて予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンバー使用)の圧力を1750 kg/cm^2 に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作

は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。

こうして得たベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は体積加重平均直径 $0.52\mu\text{m}$ 、変動係数15%の粒子で、粘度は $18\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。粒子サイズ#の測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizerXにて行った。また電子顕微鏡撮影により評価すると、長辺と短辺の比が1.5、粒子厚み $0.14\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比（粒子の投影面積の円相当径と粒子厚みの比）が5.1であった。

【0130】

《有機酸銀分散物Bの調製》

図3に示すような小型晶析設備を使って分散物Bを調製した。タンク32の中でヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）876g、蒸留水4,230ml、tert-ブタノール1,200mlを75℃で攪拌しながら5N-NaOH水溶液492mlを5分かけて添加した後に60分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。また、タンク31の中に硝酸銀404gの水溶液（pH4.0）2,062mlを用意し、10℃に保温した。図3中38に示すみづほ工業（株）製パイプラインミキサーLR-I型を10,000rpmで攪拌しながら、先の硝酸銀水溶液を29cc/分の一定流量で添加し、5秒経過後、次いでベヘン酸ナトリウム溶液を98cc/分の一定流量で添加し、熱交換器39を介してタンク40にストックした。ただし、熱交換器への冷却水の供給は停止し、タンク40のジャケットへは10℃の冷却水を20L/分で供給したところ、タンク内の平均温度は35℃であった。そのまま20分間攪拌しながら放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

その後は、有機酸銀分散物Aと同様に分散して有機酸銀分散物Bを得た。

【0131】

《有機酸銀分散物Cの調製》

図3に示すような小型晶析設備を使って分散物Cを調製した。タンク32の中でヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）876g、蒸留

水 4,230 ml、tert-ブタノール 1,200 ml を 75℃ で攪拌しながら 5N-NaOH 水溶液 492 ml を 5 分かけて添加した後に 60 分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。また、タンク 31 の中に硝酸銀 404 g の水溶液 (pH 4.0) 2,062 ml とタンク 41 の中に純水 6,000 ml を用意し、10℃ に保温した。図 3 中 38 に示すみづほ工業 (株) 製パイプラインミキサー LR-I 型を 10,000 rpm で攪拌しながら、先の硝酸銀水溶液を 29 cc/分、純水を 98 cc/分の一定流量で添加し、5 秒経過後、次いでベヘン酸ナトリウム溶液を 98 cc/分の一定流量で添加し、熱交換器 39 を介してタンク 40 にストックした。ただし、熱交換器への冷却水の供給は停止し、タンク 40 のジャケットへは 10℃ の冷却水を 20 L/分で供給したところ、タンク内の平均温度は 30℃ であった。そのまま 20 分間攪拌しながら放置し、25℃ に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が 30 μ S/cm になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

その後は、有機酸銀分散物 A と同様に分散して有機酸銀分散物 C を得た。

【0132】

《有機酸銀分散物 D の調製》

上記分散物 C と同様に調製した。ただし、タンク 41 には 4 vol% の tert-ブタノール水溶液 6,000 ml を用意して 98 cc/分の一定流量で添加した。

【0133】

《有機酸銀分散物 E の調製》

図 2 に示すような小型晶析設備を使って分散物 E を調製した。タンク 12 の中でヘンケル社製ベヘン酸 (製品名 Edenor C22-85R) 876 g、蒸留水 4,230 ml、tert-ブタノール 1,200 ml を 75℃ で攪拌しながら 5N-NaOH 水溶液 492 ml を 5 分かけて添加した後に 60 分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。また、タンク 11 の中に硝酸銀 404 g の水溶液 (pH 4.0) 2,062 ml を用意し、10℃ に保温した。さらに、タンク 20 の中には 6,000 ml の純水を計り込み、ポンプ 17 経由、1,000 cc/

分の流速で循環した。図 2 中 18 に示すみづほ工業（株）製パイプラインミキサー-LR-I 型を 10,000 rpm で攪拌しながら、先の硝酸銀水溶液を 29 cc/分の一定流量で添加し、5 秒経過後、次いでベヘン酸ナトリウム溶液を 98 cc/分の一定流量で添加し、熱交換器 19 を介してタンク 20 にストックした。ここで、熱交換器およびタンク 20 のジャケットへは 10℃の冷却水を 20 L/分で供給したところ、タンク内の平均温度は 30℃であった。そのまま 20 分間攪拌しながら放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が 30 μ S/cm になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

その後は、有機酸銀分散物 A と同様に分散して有機酸銀分散物 E を得た。

【0134】

《有機酸銀分散物 F の調製》

上記分散物 B と同様に調製した。ただし、熱交換器 39 に 5℃の冷却水を通水したところ、タンク 40 内の平均温度は 30℃であった。

【0135】

《有機酸銀分散物 G の調製》

上記分散物 E と同様に調製した。ただし、熱交換器 19 に 5℃の冷却水を通水したところ、タンク 20 内の平均温度は 25℃であった。

こうして得られた分散物 A～G の調製条件、及び平均粒子径、粘度などの物理性を表 1 に示す。

【0136】

【表 1】

特平 1 1 - 2 0 3 4 1 3

有機酸銀 分散物	調製方法	添加液			冷却水 温度(°C)	タンク内 温度(°C)	粒子サイズ 平均(μm)	変動係数(%)	粘度 (mPa·s)
		成分1	成分2	成分3					
A(比較)	タンク	硝酸銀水溶液	ベヘン酸Na溶液	成分3	—	35	0.58	29	19
B(本発明)	密閉型混合装置	"	"	—	—	"	0.45	17	19
C(本発明)	"	"	"	水	—	30	0.41	16	18
D(本発明)	"	"	"	t-BuOH水溶液	—	"	0.42	15	22
E(本発明)	"	"	"	生成銀塩分散物	—	"	0.36	15	23
F(本発明)	"	"	"	—	5	"	0.32	16	25
G(本発明)	"	"	"	生成銀塩分散物	"	25	0.26	11	24

【0137】

《ハロゲン化銀乳剤の調製》

(乳剤A)

水700mlにアルカリ処理ゼラチン（カルシウム含有量として2700ppm以下）11g および臭化カリウム30mg、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム10mgを溶解して温度40℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムを1モル/リットル（ $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})$ ）を 5×10^{-6} モル/リットル及び K_3IrCl_6 を 2×10^{-5} モル/リットルで含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で6分30秒間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.5gを含む水溶液476mlと臭化カリウムを1モル/リットル及び K_3IrCl_6 を 2×10^{-5} モル/リットルで含むハロゲン塩水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で28分30秒間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させて脱塩処理をし、化合物Aを0.17g、平均分子量1万5千の低分子量ゼラチン（カルシウム含有量として20ppm以下）51.1g加え、pH5.9、pAg8.0に調製した。得られた粒子は平均粒子サイズ $0.08 \mu\text{m}$ 、投影面積変動係数9%、(100)面比率90%の立方体粒子であった。

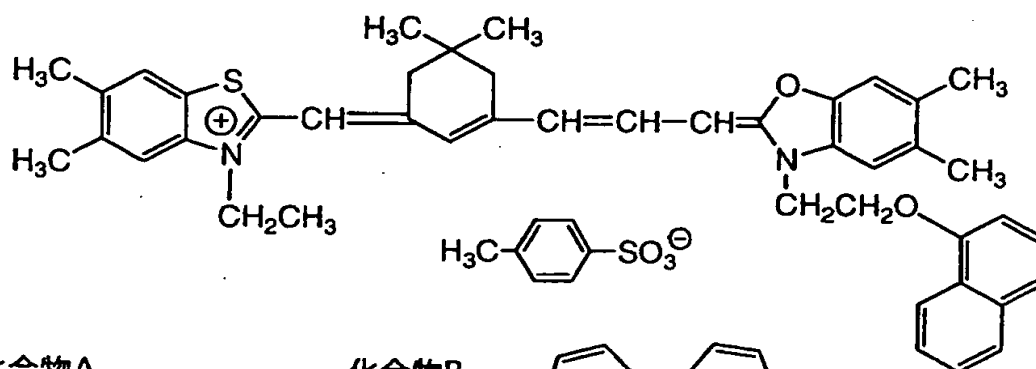
こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりベンゼンチオスルホン酸ナトリウム76 μ モルを添加し、3分後にトリエチルチオ尿素71 μ モルを添加して、100分熟成し、4-ヒドロキシー-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを 5×10^{-4} モル加えた後、40℃に降温させた。

その後、40℃に温度を保ち、ハロゲン化銀1モルに対して 4.7×10^{-2} モルの KBr 、 12.8×10^{-4} モルの下記増感色素A、 6.4×10^{-3} モルの化合物Bを攪拌しながら添加し、20分後に30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤Aの調製を終了した。

【0138】

【化 8】

増感色素A



化合物A

化合物B

【0139】

《1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン：
還元剤固体微粒子分散物の調製》

1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン25gに対してクラレ(株)製MPポリマーのMP-203の20%水溶液を25g、日信化学(株)製サフィノール104Eを0.1g、メタノール2gと水48ml添加してよく攪拌して、スラリーとして3時間放置した。その後、1mmのジルコニアビーズを360g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス(株)製)にて3時間分散し還元剤固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であった。

【0140】

《ポリハロゲン化合物の固体微粒子分散物の調製》

ポリハロゲン化合物-Aの30gに対してクラレ(株)製MPポリマーのMP-203を4g、化合物C0.25gと、水66gを添加しよく攪拌し、その後0.5mmのジルコニアシリケートビーズを200g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/16Gサンドグラインダーミル：アイメックス(株)製)にて5時間分散し、固体微

粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であった。

ポリハロゲン化合物-Bについてもポリハロゲン化合物-Aと同様に固体微粒子分散物を調製し、同様な粒子径となった。

【0141】

《造核剤の固体微粒子分散物の調製》

表2に記載の造核剤10g（造核剤62の化学構造は本明細書中上記の通り、造核剤Aの化学構造は下記の通り）に対して、ポリビニルアルコール（クラレ製PV A-217）2.5g、水87.5gを添加しよく攪拌してスラリーとして3時間放置した。その後、 0.5mm のジルコニアビーズを240g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて10時間分散し、固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下で、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ であった。

【0142】

《化合物Zの固体微粒子分散物の調製》

化合物Zの30gに対して、クラレ（株）製MPポリマーのMP-203を3gと水87ml添加してよく攪拌して、スラリーとして3時間放置した。その後、上記還元剤固体微粒子分散物の調製と同様にして、化合物Zの固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80wt%が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であった。

【0143】

《乳剤層塗布液の調製》

上記で作成した有機酸銀分散物A～Gの銀1モルに対して、以下のバインダー、素材、およびハロゲン化銀乳剤Aを添加して、水を加えて、乳剤層塗布液とした（使用した有機酸銀分散物の種類は表2に示す）。完成後、減圧脱気を -350mmHg で60分間行った。塗布液のpHは7.7、粘度は 25°C で45cpであった。

【0144】

バインダー；ラックスター3307B

固形分として397g

（大日本インキ化学工業（株）製；SBRラテックスでガラス転移温度 17°C ）

1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン

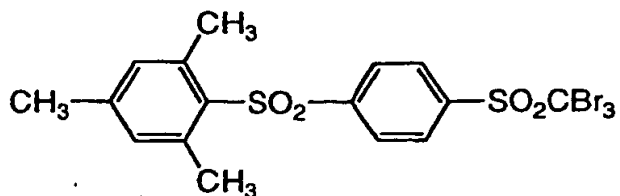
	固形分として149g
ポリハロゲン化合物-A	固形分として43.5g
ポリハロゲン化合物-B	固形分として13.5g
エチルチオスルホン酸ナトリウム	0.30g
ベンゾトリアゾール	1.04g
ポリビニルアルコール (クラレ(株)製PVA-235)	10.8g
6-iso-プロピルフタラジン	12.8g
オルトリン酸二水素ナトリウム・2水和物	0.37g
化合物Z	固形分として9.7g
造核剤	表2に記載の種類。但し、量は固形分として0.03モル
染料A	783nmの光学濃度が0.3になる塗布量 (目安として0.37g)
ハロゲン化銀乳剤A	Ag量として0.06モル
化合物C	2.0g
防腐剤として化合物A	塗布液中に40ppm (塗設量として2.5mg/m ²)
メタノール溶媒量として	塗布液中に2wt%
エタノール溶媒量として	塗布液中に1wt%

(なお、塗布膜のガラス転移温度は17℃であった。)

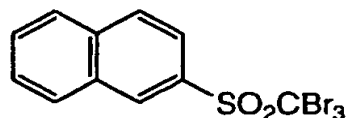
【0145】

【化 9】

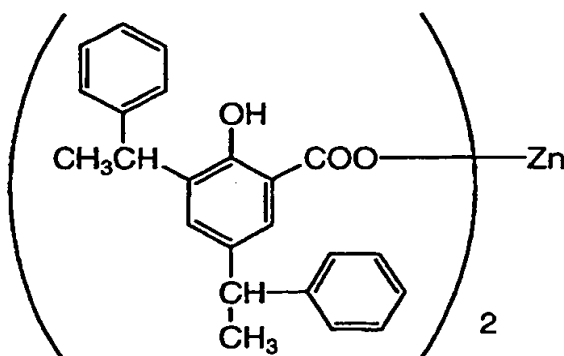
- ポリハロゲン化合物-A



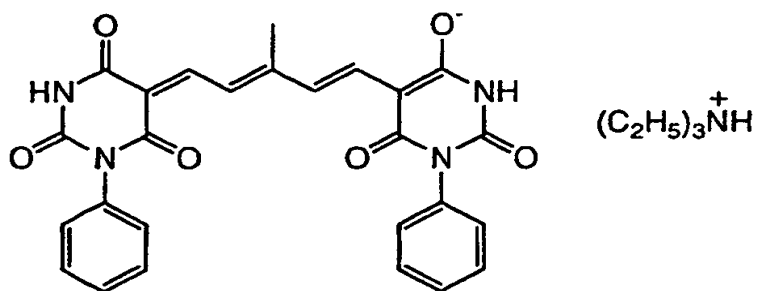
ポリハロゲン化合物-B



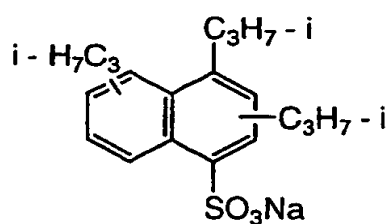
化合物Z



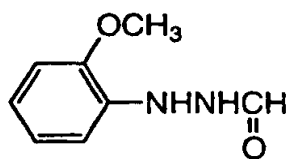
染料A



化合物C



造核剤A



【0146】

＜乳剤面下層保護層塗布液の調製＞

メチルメタクリレート／スチレン／2-エチルヘキシルアクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸＝58.9／8.6／25.4／5.1／2 (wt%) のポリマーラテックス溶液（共重合体でガラス転移温度46℃（計算値）、固形分濃度として21.5%、造膜助剤として化合物Dをポリマーラテックスに対し15%添加し

塗布液のガラス転移温度を 24°C とした) 943g に H_2O を加え、化合物 E を 1.62g 、マット剤 (ポリスチレン粒子、平均粒径 $7\mu\text{m}$) 1.98g およびポリビニルアルコール (クラレ(株)製, PVA-235) 29.4g を加え、さらに H_2O を加えて、塗布液を調製とした。(防腐剤として化合物 A を塗布液中に 75ppm (塗設量として $1.0\text{mg}/\text{m}^2$)、メタノール溶媒をそれぞれ $2\text{wt}\%$ 含有)

完成後、減圧脱気を -400mmHg で 60 分間行った。塗布液の pH は 5.5 、粘度は 25°C で 45cP であった。

【0147】

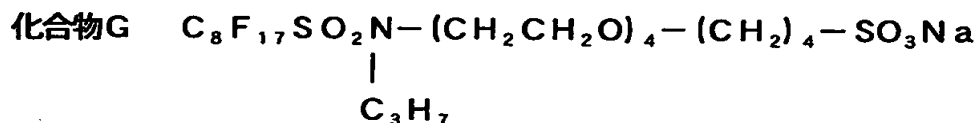
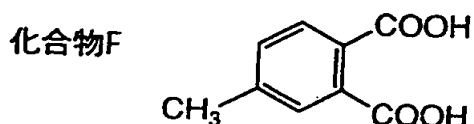
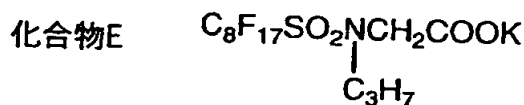
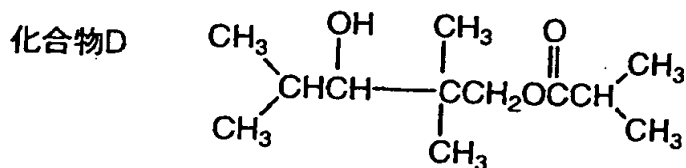
《乳剤面上層保護層塗布液の調製》

メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸 = $58.9/8.6/25.4/5.1/2$ (wt%) のポリマーラテックス溶液 (共重合体でガラス転移温度 46°C (計算値)、固形分濃度として 21.5% 、造膜助剤として化合物 D をポリマーラテックスに対し 15% 添加し塗布液のガラス転移温度を 24°C とした) 649g に H_2O を加え、カルナヴァワックス (中京油脂(株)製、セロゾール 524) $30\text{wt}\%$ 溶液 6.30g 、化合物 C を 0.23g 、化合物 F を 7.95g 、化合物 G を 0.93g 、化合物 H を 1.8g 、マット剤 (ポリスチレン粒子、平均粒径 $7\mu\text{m}$) 1.18g およびポリビニルアルコール (クラレ(株)製, PVA-235) 12.1g を加え、さらに H_2O を加えて、塗布液を調製とした。(防腐剤として化合物 A は 70ppm (塗設量として $2.6\text{mg}/\text{m}^2$)、メタノール溶媒をそれぞれ $1.5\text{wt}\%$ 含有)

完成後、減圧脱気を -400mmHg で 60 分間行った。塗布液の pH は 2.8 、粘度は 25°C で 30cP であった。

【0148】

【化 1 0】



【0 1 4 9】

《バック／下塗り層のついたPET支持体の作製》

(1) 支持体の作成

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い、IV=0.66（フェノール/テトラクロロエタン=6/4（重量比）中25℃で測定）のポリエチレンテレフタレートを得た。これをペレット化した後、130℃で4時間乾燥した後、300℃で熔融後T型ダイから押し出した後急冷し、熱固定後の膜厚が120μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

これを周速の異なるロールを用い、3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。このときの温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後、テン

ターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4.8\text{kg}/\text{cm}^2$ で巻きとった。このようにして、幅2.4m、長さ3500m、厚み $120\mu\text{m}$ のロールを得た。

【0 1 5 0】

(2) 下塗り層及びバック層の作成

(1) 下塗り第一層

以下に示す組成の塗布液を $6.2\text{cc}/\text{m}^2$ となる様に支持体上に塗布し、 125°C で30秒、 150°C で30秒、 185°C で30秒乾燥した。

【0 1 5 1】

ラテックス-A	280g
KOH	0.5g
ポリスチレン微粒子 (平均粒径： $2\mu\text{m}$)	0.03g
塩化シアヌル	1.8g
蒸留水	全量で1000gとなる量

【0 1 5 2】

(2) 下塗り第二層

以下に示す組成の塗布液を $5.5\text{cc}/\text{m}^2$ となる様に下塗り第一層の上に塗布し、 125°C で30秒、 150°C で30秒、 170°C で30秒乾燥した。

【0 1 5 3】

ゼラチン	10g
酢酸 (20%水溶液)	10g
化合物 - Bc-A	0.04g
メチルセルロース (2%水溶液)	25g
ポリエチレンオキシ化合物	0.3g
蒸留水	全量で1000gとなる量

【0 1 5 4】

(3) バック第一層

以下に示す組成の塗布液を $13.8\text{cc}/\text{m}^2$ となる様に支持体上の下塗り層とは反対側のコロナ放電処理を施した面に塗布し、 125°C で30秒、 150°C で30秒、 185°C で30秒乾燥した。

【 0 1 5 5 】

ジュリマーET410 (30%)	23g
ゼラチン	5.28g
化合物 - Bc-A	0.02g
染料-Bc-A	0.88g
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	1.7g
スミテックスレジンM-3 (8%水溶液)	15g

(水溶性メラミン化合物、住友化学工業 (株) 製)

FS-10D (SbドーブSnO₂水分散物、石原産業 (株) 製) 24g

ポリスチレン微粒子 (平均粒径: 2 μm) 0.03g

蒸留水 全量で1000gとなる量

【 0 1 5 6 】

(4) バック第二層

以下に示す組成の塗布液を5.5cc/m²となる様にバック第一層上に塗布し、125℃で30秒、150℃で30秒、170℃で30秒乾燥した。

【 0 1 5 7 】

ジュリマーET410 (30%)	57.5g
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	1.7g
スミテックスレジンM-3 (8%水溶液)	15g

(水溶性メラミン化合物、住友化学工業 (株) 製)

セロゾール524 (30%水溶液、中京油脂 (株) 製) 6.6g

蒸留水 全量で1000gとなる量

【 0 1 5 8 】

(5) バック第三層

下塗り第一層と同じ塗布液を6.2cc/m²となる様にバック第二層上に塗布し、125℃で30秒、150℃で30秒、185℃で30秒乾燥した。

【 0 1 5 9 】

(6) バック第四層

以下に示す組成の塗布液を13.8cc/m²となる様にバック第三層上に塗布し、125

℃で30秒、150℃で30秒、170℃で30秒乾燥した。

【0160】

ラテックス-B	286g
化合物-Bc-B	1.5g
化合物-Bc-C	0.6g
化合物-Bc-D	0.5g
スミテックスレジンM-3 (8%水溶液)	195g

(水溶性メラミン化合物、住友化学工業(株)製)

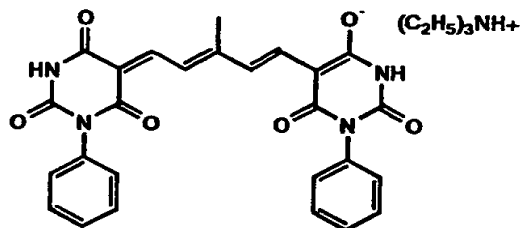
ポリメチルメタクリレート (10%水分散物、平均粒子径 $5\mu\text{m}$) 7.7g

蒸留水 全量で1000gとなる量

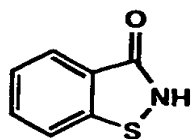
【0161】

【化 1 1】

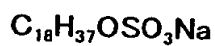
染料-Bc-A



化合物-Bc-A



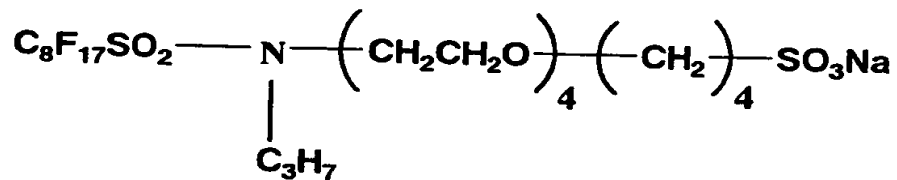
化合物-Bc-B



化合物-Bc-C



化合物-Bc-D



【0 1 6 2】

ラテックス-A

コア部90重量%、シェル部10重量%のコアシェルタイプのラテックス

コア部 塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/アクリル酸=93/3/3/0.9/0.1 (重量%)

シェル部 塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリ

リロニトリル/アクリル酸=88/3/3/3/3 (重量%) 重量平均分子量38000

ラテックス-B

メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシ
エチルメタクリレート/アクリル酸=59/9/26/5/1 (重量%の共重合体)

【0 1 6 3】

(7) 搬送熱処理

(7-1) 熱処理

このようにして作製したバック／下塗り層のついたPET支持体を160℃に
設定した全長200mの熱処理ゾーンに入れ、張力2kg/cm²、搬送速度2
0m/分で搬送した。

(7-2) 後熱処理

上記熱処理に引き続き、40℃のゾーンに15秒間通して後熱処理を行い、巻き取
った。この時の巻き取り張力は10kg/cm²であった。

【0 1 6 4】

《熱現像感光材料の作製》

前記下塗り第一層と下塗り第二層を塗布した側のPET支持体の下塗り層の上に
、特願平10-292849号公報の明細書中の図1で開示されているスライドビート塗
布方式を用いて、前記の乳剤層塗布液を塗布銀量1.5g/m²になるように塗布した
。さらにその上に、前記乳剤面下層保護層塗布液をポリマーラテックスの固形分
塗布量が1.31g/m²になるように乳剤塗布液と共に同時重層塗布した。その後でそ
の上に前記乳剤面上層保護層塗布液をポリマーラテックスの固形分塗布量が3.02
g/m²になるように塗布し、熱現像感光材料(サンプル)を作製した。

塗布時の乾燥は、恒率過程、減率過程とも乾球温度70～75℃、露点8～2
5℃、液膜表面温度35～40℃の範囲で、水平乾燥ゾーン(塗布機の水平方向
に対し支持体が1.5°～3°の角度)で行った。乾燥後の巻取りは温度25±
5℃、相対湿度45±10%の条件下で行われ、巻姿はその後の加工形態(E面
外巻)に合わせE面を外を選択した。なお、感光材料の包袋湿度20～40%
(25℃測定)とした。

得られた熱現像感光材料の画像形成側の膜面pHは5.0、バック平滑度は850秒

であり、反対側の膜面 pH は 5.9、バック平滑度は 560 秒であった。

なお、今回評価（写真性能、面状とも）に使用したサンプルは強制条件として乳剤層塗布液を減圧脱気後 25℃ で 6 時間経過した後に塗布したものを使用した。

【0165】

《写真性能の評価》

（露光処理）

得られた熱現像感光材料を、ビーム径（ビーム強度の 1/2 の FWHM）12.56 μ m、レーザー出力 50mW、出力波長 783nm の半導体レーザーを搭載した単チャンネル円筒内面方式のレーザー露光装置を使用し、ミラーの回転数を変化させることにより露光時間を、出力値を変えることにより露光量を調整し、 2×10^{-8} 秒で露光した。この時のオーバーラップ係数 0.449 にした。

（熱現像処理）

露光済みの熱現像感光材料を図 4 の熱現像機を用いて、熱現像処理部のローラー表面材質はシリコンゴム、平滑面はテフロン不織布にして予備加熱部 90～100℃ で 5 秒、熱現像処理部 120℃ で 20 秒間熱現像処理を行った。なお、幅方向の温度精度は $\pm 1^\circ\text{C}$ であった。

（写真性能の評価）

得られた画像の評価をマクベス TD904 濃度計（可視濃度）により行った。測定の結果は、Dmin、Dmax で評価した。

【0166】

《塗布面状の評価》

サンプルの表面を目視観察して、塗布面状（面質）を以下のランクに分類した。このうち実用上許容されるものは、A および B ランクのものである。

A ランク：面状良好。

B ランク：中央部の面状は良好だが、塗布部の両端に乱れがある。

C ランク：全面に若干の面状故障（塗布筋、凝集物の発生、亀裂、乾燥ムラなど）がある。

D ランク：全面に著しい面状故障（塗布筋、凝集物の発生、亀裂、乾燥ムラなど）がある。

）がある。

【0167】

各熱現像感光材料について上記評価を実施した結果を表2に示す。

【0168】

【表2】

サンプル No.	有機酸銀 分散物	造核剤	写真性		面質	
			Dmin	Dmax		
1	A	—	0.20	2.13	D	
2	〃	A	0.22	3.59	〃	
3	〃	62	0.18	4.52	〃	
4	B	—	0.14	2.15	B	本発明
5	〃	A	0.14	3.61	〃	〃
6	〃	62	0.13	4.62	〃	〃
7	C	〃	0.13	4.66	A	〃
8	D	—	0.14	2.13	〃	〃
9	〃	A	0.14	3.88	〃	〃
10	〃	62	0.11	4.68	〃	〃
11	E	—	0.14	2.09	〃	〃
12	〃	A	0.15	3.56	〃	〃
13	〃	62	0.10	4.63	〃	〃
14	F	〃	0.13	4.60	〃	〃
15	G	—	0.14	2.10	〃	〃
16	〃	A	0.14	3.39	〃	〃
17	〃	62	0.10	4.58	〃	〃

【0169】

本発明の熱現像画像記録材料は、Dminが低く、かつ面状も良好である。造核剤としてホルミルヒドラジン系化合物（造核剤A）よりも本発明に好ましく用いられる一般式（1）～（3）で表される化合物（造核剤62）を用いた方がDmaxが高い。第3成分を低温で添加することにより調製した有機酸銀分散物C～Eや、反応液直後の温度をさらに下げるべく熱交換器に10℃の冷水を供給した有機酸銀分散物F、Gは平均粒径を小さくすることができ、それら分散物を用いた感光材料は特に面状が優れている。

それに対し従来製法にて調製された有機酸銀分散物Aは、本発明で用いる有機酸銀分散物に比較し、平均粒径がやや大きく、多分散であるためそれら有機酸銀

分散物を用いた感光材料は面状、D m i nとも本発明の感光材料より劣る。

以上より、本発明の効果は明らかである。

【0170】

<実施例2>

(PET支持体の作成)

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型台から押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 μ mになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175 μ mのロールを得た。

【0171】

(表面コロナ処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV \cdot A \cdot 分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0172】

(下塗り支持体の作成)

(1) 下塗層塗布液の作成

処方(1)(感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジジンA-515GB(30wt%溶液)	234 g
--------------------------------	-------

ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル	
--------------------------	--

(平均エチレンオキシド数=8.5) 10wt%溶液	21.5 g
---------------------------	--------

綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径0.4 μ m)	0.91g
---	-------

蒸留水	744ml
処方(2) (バック面第1層用)	
ブタジエンスチレン共重合体ラテックス	158 g
(固形分40wt%、ブタジエン/スチレン重量比=32/68)	
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-	
トリアジンナトリウム塩 8wt%水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1wt% 水溶液	10ml
蒸留水	854ml
処方(3) (バック面側第2層用)	
SnO ₂ /Sb ₂ O ₃ (9/1重量比、平均粒径0.038μm、17wt%分散物)	84 g
ゼラチン(10%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製 メトロースTC-5(2%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子)	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1wt% 水溶液	10ml
NaOH(1%)	6ml
プロキセル (ICI社製)	1ml
蒸留水	805ml

【0173】

(下塗り支持体の作成)

上記厚さ175μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に下塗り塗布液処方(1)をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m²(片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に下塗り塗布液処方(2)をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に下塗り塗布液処方(3)をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0174】

(バック面塗布液の調製)

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)

塩基プレカーサー化合物 I を64g、ジフェニルスルフォンを28gおよび花王（株）製界面活性剤デモールN 10g を蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル（1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散し、平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の、塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【0175】

(染料固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物 J を9.6gおよびP-ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル（1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散して平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の染料固体微粒子分散液を得た。

【0176】

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)70g、上記染料固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ $6.5\mu\text{m}$ ）1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルフォン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物 Kを0.2g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0177】

(バック面保護層塗布液の調製)

容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルフォン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス（ビニルスルフォンアセトアミド）2.4g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルフォン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩37mg、ポリエチレングリコールモノ（N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル）エーテル[エチレンオキサイド平均重合度15]0.15g、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$ 32mg、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$ 64mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体（共重合重量比5/95）8.8g、エアロゾール0T（アメリカン

サイアナミド社製) 0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0178】

《ハロゲン化銀乳剤1の調製》

蒸留水1421ccに1wt%臭化カリウム溶液8.0ccを加え、さらに1N硝酸を8.2cc、フタル化ゼラチン20gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、37℃に液温を保ち、硝酸銀37.04gに蒸留水を加え159ccに希釈した溶液Aと臭化カリウム32.6gを蒸留水にて容量200ccに希釈した溶液Bを準備し、コントロールダブルジェット法でpAgを8.1に維持しながら、溶液Aの全量を一定流量で1分間かけて添加した。溶液Bは、コントロールダブルジェット法にて添加した。その後3.5wt%の過酸化水素水溶液を30cc添加し、さらにベンツイミダゾールの3wt%水溶液を36cc添加した。その後、再び溶液Aを蒸留水で希釈して317.5ccにした溶液A2と、溶液Bに対して最終的に銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう6塩化イリジウム酸3カリウム塩を溶解し、液量を溶液Bの2倍の400ccまで蒸留水で希釈した溶液B2を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、pAgを8.1に維持しながら、一定流量で溶液A2を10分間かけて全量添加した。溶液B2は、コントロールダブルジェット法で添加した。その後、5-メチル-2-メルカプトベンツイミダゾールの0.5wt%メタノール溶液を50cc添加し、さらに硝酸銀でpAgを7.5に上げてから1N硫酸を用いてpHを3.8に調製し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン3.5gを加えて1Nの水酸化ナトリウムを添加して、pH6.0、pAg8.2に調製してハロゲン化銀分散物を作成した。

できあがったハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.053 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数18%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて85%と求められた。

【0179】

上記乳剤を38℃に攪拌しながら維持して、ベンゾイソチアゾリノン 0.035g (3.5wt%メタノール溶液で添加) 加え、40分後に分光増感色素Bの固体分散物(ゼラチン水溶液)を銀1モル当たり 5×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温し、20分後

にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀1モルに対して 3×10^{-5} モル加え、さらに2分後にテルル増感剤Aを銀1モル当たり 5×10^{-5} モル加えて90分間熟成した。熟成終了間際に、N,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの0.5wt%メタノール溶液を5ccを加え、温度を31℃に下げ、フェノキシエタノールの3.5wt%メタノール溶液5cc、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールを銀1モル当たり 7×10^{-3} モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して 6.4×10^{-3} モルを添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

【0180】

《ハロゲン化銀乳剤2の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温37℃を50℃に変更する以外は同様にして平均球相当径 $0.08 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%の純臭化銀立方体粒子乳剤の調製した。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。更に分光増感色素Bの添加量を銀1モル当たり 4.5×10^{-3} モルに変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感色素、化学増感剤及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。

【0181】

《ハロゲン化銀乳剤3の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温37℃を27℃に変更する以外は同様にして平均球相当径 $0.038 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子乳剤の調製した。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。更に分光増感色素Bの添加量を銀1モル当たり 6×10^{-3} モルに変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感色素、化学増感剤及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤3を得た。

【0182】

《塗布液用混合乳剤Bの調製》

ハロゲン化銀乳剤1を70重量%、ハロゲン化銀乳剤2を15重量%、ハロゲン化銀乳剤3を15重量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを1wt%水溶液にて

銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。

【0183】

《還元剤の25wt%分散物の調製》

1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20wt%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25wt%になるように調製し、還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.42 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $10.0 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0184】

《メルカプト化合物の10wt%分散物の調製》

1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20wt%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10wt%になるように調整し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径 $0.40 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径 $10.0 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0185】

《有機ポリハロゲン化合物の20wt%分散物-1の調製》

トリブロモメチルナフチルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(

株)製ポパールMP203)の20wt%水溶液2.5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20wt%水溶液213gと、水10kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20wt%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.36\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0186】

《有機ポリハロゲン化合物の25wt%分散物-2の調製》

有機ポリハロゲン化合物の20wt%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリブロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)フェニル)スルホン5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25wt%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.38\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0187】

《有機ポリハロゲン化合物の30wt%分散物-3の調製》

有機ポリハロゲン化合物の20wt%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリブロモメチルフェニルスルホン5kgを用い、20wt%MP203水溶液を5kgとし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が30wt%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また

、収納後、使用までは10℃以下で保管した。

【0188】

《フタラジン化合物の10wt%メタノール溶液の調製》

6-イソプロピルフタラジン10gをメタノール90gに溶解して使用した。

【0189】

《顔料の20wt%分散物の調製》

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0190】

《SBRラテックス40wt%の調製》

限外濾過(UF)精製したSBRラテックスは以下のように得た。

下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製し、三洋化成(株)製サンデット-BLを0.22wt%になるよう添加した。更にNaOHと NH_4OH を用いて Na^+ イオン: NH_4^+ イオン=1:2.3(モル比)になるように添加し、pH8.4に調整した。この時のラテックス濃度は40wt%であった。

(SBRラテックス:-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス)

(St:スチレン、Bu:ブタジエン、AA:アクリル酸)

平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、濃度45%、25℃60%RHにおける平衡含水率0.6wt%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用しラテックス原液(40%)を25℃にて測定)、pH8.2

【0191】

《乳剤層(感光性層)塗布液の調製》

上記で得た顔料の20wt%水分散物を1.1g、実施例1と同様の有機酸銀分散物A~Gを103g(使用した種類は表3に示す)、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ

(株)製の20wt%水溶液5g、上記25wt%還元剤分散物25g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1,-2,-3を5:1:3(重量比)で総量16.3g、メルカプト化合物10%分散物6.2g、限外濾過(UF)精製しpH調整したSBRラテックス40wt%を106g、フタラジン化合物の10wt%メタノール溶液を16mlを添加し、ハロゲン化銀混合乳剤Bを10gをよく混合し、乳剤層塗布液を調製し、そのままコーティング台へ70ml/m²となるように送液し、塗布した。

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で85[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0192】

《乳剤面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10wt%水溶液772g、顔料の20wt%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5wt%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20wt%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加えて中間層塗布液とし、10ml/m²になるようにコーティング台へ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で21[mPa・s]であった。

【0193】

《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5wt%液80g、フタル酸の10wt%メタノール溶液を64ml、4-メチルフタル酸の10wt%水溶液74ml、1Nの硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、

ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4wt%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m²になるようにコーティング台へ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で17[mPa・s]であった。

【0194】

《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5wt%液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5wt%溶液を3.2ml、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2wt%水溶液を32ml、エアロゾール0T(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径6.4μm)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸8.1g、1Nの硫酸を44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4wt%のクロムみょうばんと0.67wt%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m²になるようにコーティング台へ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で9[mPa・s]であった。

【0195】

《熱現像画像記録材料の作成》

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m²となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g/m²となるように同時重層塗布し、乾燥し、ハレーション防止バック層を作成した。

バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層(ハロゲン化銀の塗布銀量0.14g/m²)、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同

時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。

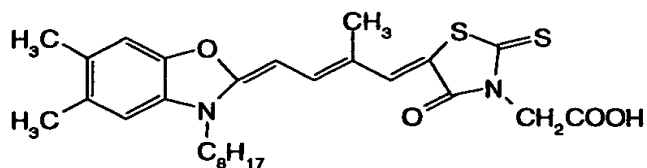
なお、今回評価（写真性能、面状とも）に使用したサンプルは強制条件として乳剤層塗布液を 2 5℃で 6 時間経過した後に塗布したものを使用した。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティング台先端と支持体との間隔を0.14～0.28mmに、また、塗布液の吐出スリット幅に対して塗布幅が左右ともに各0.5mm広がるように調節し、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa低く設定した。その際、支持体は帯電しないようにハンドリング及び温湿度を制御し、更に塗布直前にイオン風で除電した。引き続くチリングゾーンでは、乾球温度が18℃、湿球温度が12℃の風を30秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つるまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が30℃、湿球温度が18℃の乾燥風を200 秒間吹き当てた後70℃の乾燥ゾーンを20秒間通した後、90℃の乾燥ゾーンを10秒間通し、その後25℃に冷却して、塗布液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーンおよび乾燥ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は 7 m/secであった。

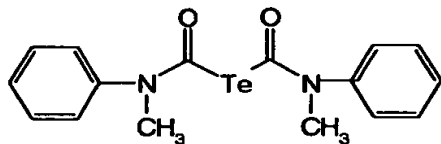
【 0 1 9 6 】

【化 12】

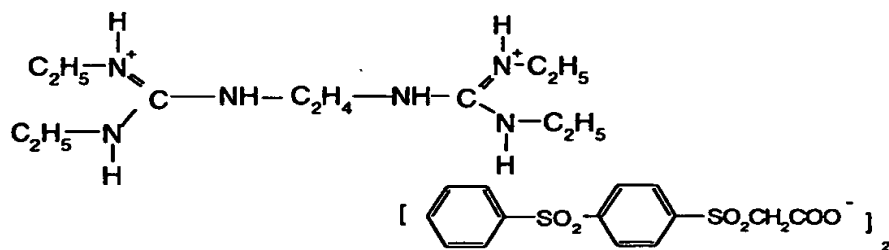
分光増感色素B



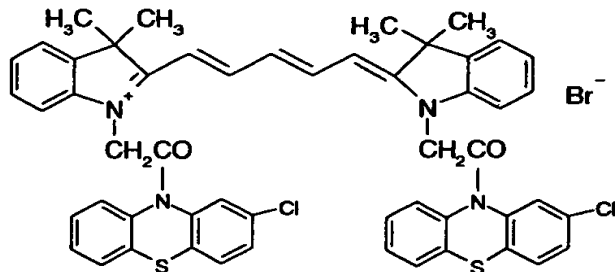
テルル増感剤A



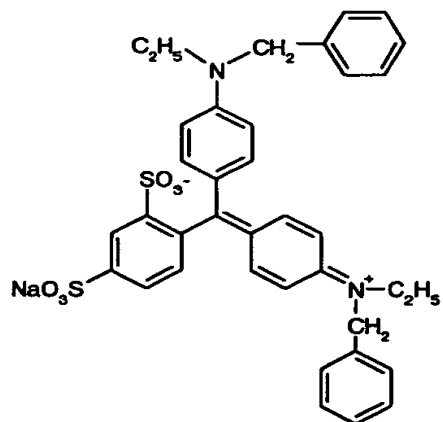
塩基プレカーサー化合物I



シアニン染料化合物J



青色染料化合物K



【0197】

＜写真性能の評価＞

レーザー感光計（詳細は下記）で熱現像画像記録材料を露光した後、画像記録材料を118℃で5秒、続いて122℃で16秒間処理（熱現像）し、得られた画像の評価をマクベスTD904濃度計（可視濃度）により行った。測定の結果は、Dmin、Dmaxで評価した。

レーザー感光計：35mW出力の660nmダイオードレーザー 2本を合波

シングルモード

ガウシアンビームスポット $1/e^2$ が $100\mu\text{m}$

$25\mu\text{m}$ ピッチで副走査方向に送り、1画素を4回書き

【0198】

《塗布面状の評価》

実施例1と同様にサンプルの表面を目視観察して、ランクに分類した。

各熱現像画像記録材料について上記評価を実施した結果を表3に示す。

【0199】

【表3】

サンプル No.	有機酸銀 分散物	写真性		面質	
		Dmin	Dmax		
1	A	0.20	3.32	D	
2	B	0.16	3.61	B	本発明
3	C	0.15	3.66	A	〃
4	D	0.16	3.59	〃	〃
5	E	0.15	3.58	〃	〃
6	F	0.17	3.62	〃	〃
7	G	0.15	3.65	〃	〃

【0200】

実施例1と同様、本発明の熱現像画像記録材料は、Dminが低く、かつ面状も良好であることが確認できた。

【0201】

【発明の効果】

本発明により、環境面・コスト面で有利な水系塗布可能であり、かつ塗布面質が良好であり、カブリが低く、高い黒化濃度の得られる熱現像画像記録材料を提供することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明で用いる非感光性有機銀塩の調製方法を示す模式図である。

【図 2】 本発明で用いる非感光性有機銀塩を調製するために用いられる装置の一構成例を示す模式図である。

【図 3】 本発明で用いる非感光性有機銀塩を調製するために用いられる装置の一構成例を示す模式図である。

【図 4】 実施例で用いた熱現像機の構成を示す側面図である。

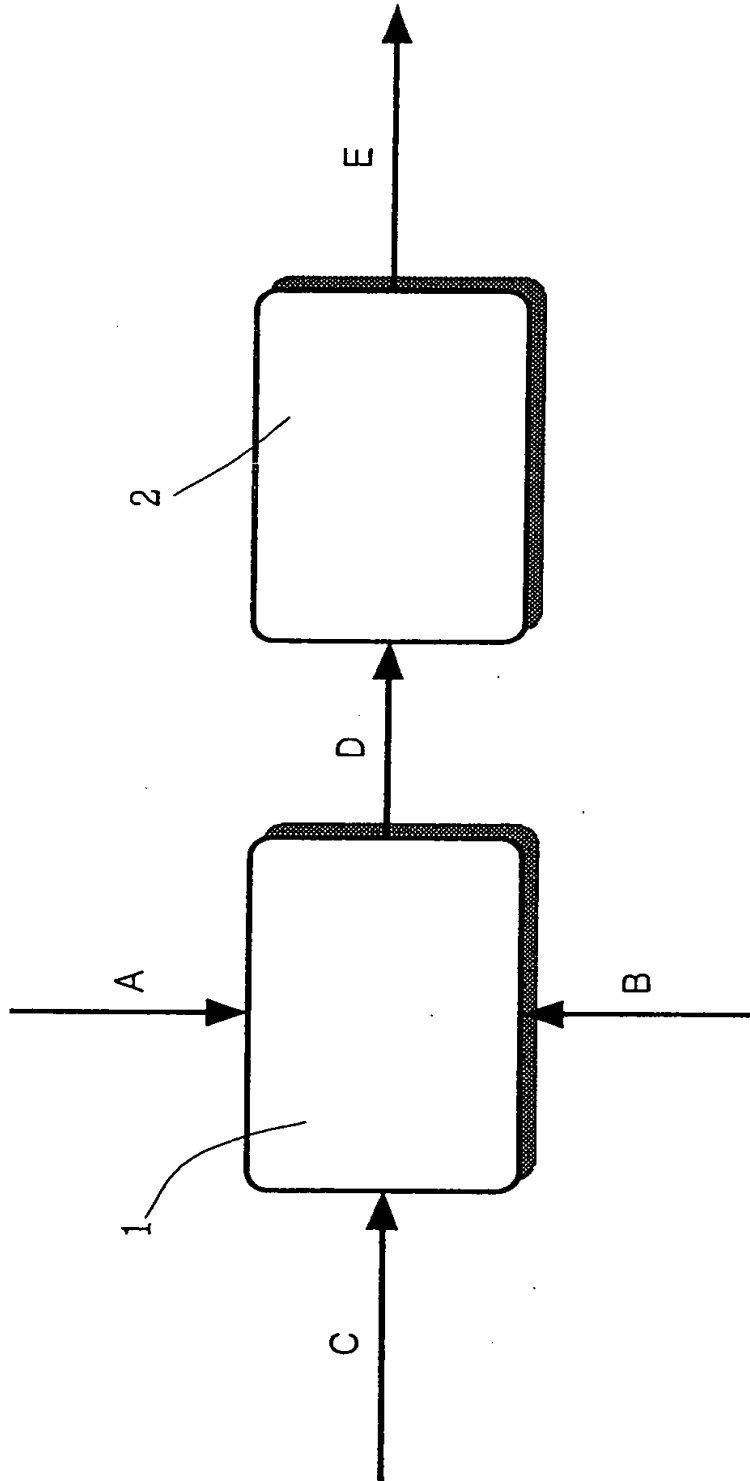
【符号の説明】

- 1 密閉型混合機
- 2 熱交換器
- A 添加成分 1
- B 添加成分 2
- C 添加成分 3
- D 生成液（熱交換前）
- E 生成液（熱交換後）
- 1 1 添加成分 1 用タンク
- 1 2 添加成分 2 用タンク
- 1 3 添加成分 1 用流量計
- 1 4 添加成分 2 用流量計
- 1 5 添加成分 1 用ポンプ
- 1 6 添加成分 2 用ポンプ
- 1 7 生成液循環用ポンプ
- 1 8 密閉型混合機
- 1 9 熱交換器
- 2 0 生成液用タンク
- 3 1 添加成分 1 用タンク
- 3 2 添加成分 2 用タンク
- 3 3 添加成分 1 用流量計
- 3 4 添加成分 2 用流量計

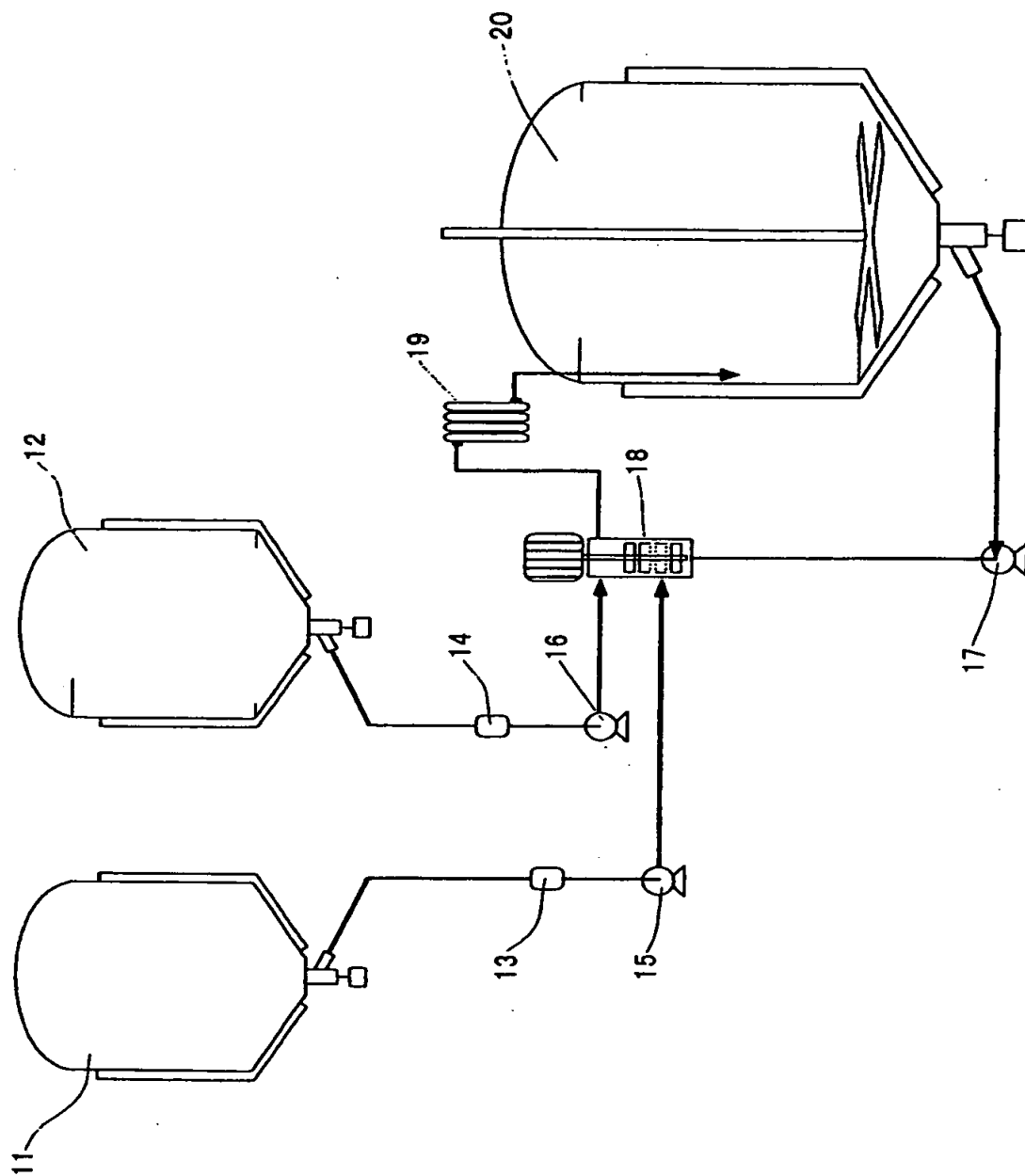
- 3 5 添加成分 1 用ポンプ
- 3 6 添加成分 2 用ポンプ
- 3 7 添加成分 3 用ポンプ
- 3 8 密閉型混合機
- 3 9 熱交換器
- 4 0 生成液用タンク
- 4 1 添加成分 3 用タンク
- 4 2 添加成分 2 用流量計
- 5 0 熱現像画像記録材料
- 5 1 搬入ローラー対
- 5 2 搬出ローラー対
- 5 3 ローラー
- 5 4 平滑面
- 5 5 加熱ヒーター
- 5 6 ガイド板

【書類名】 図面

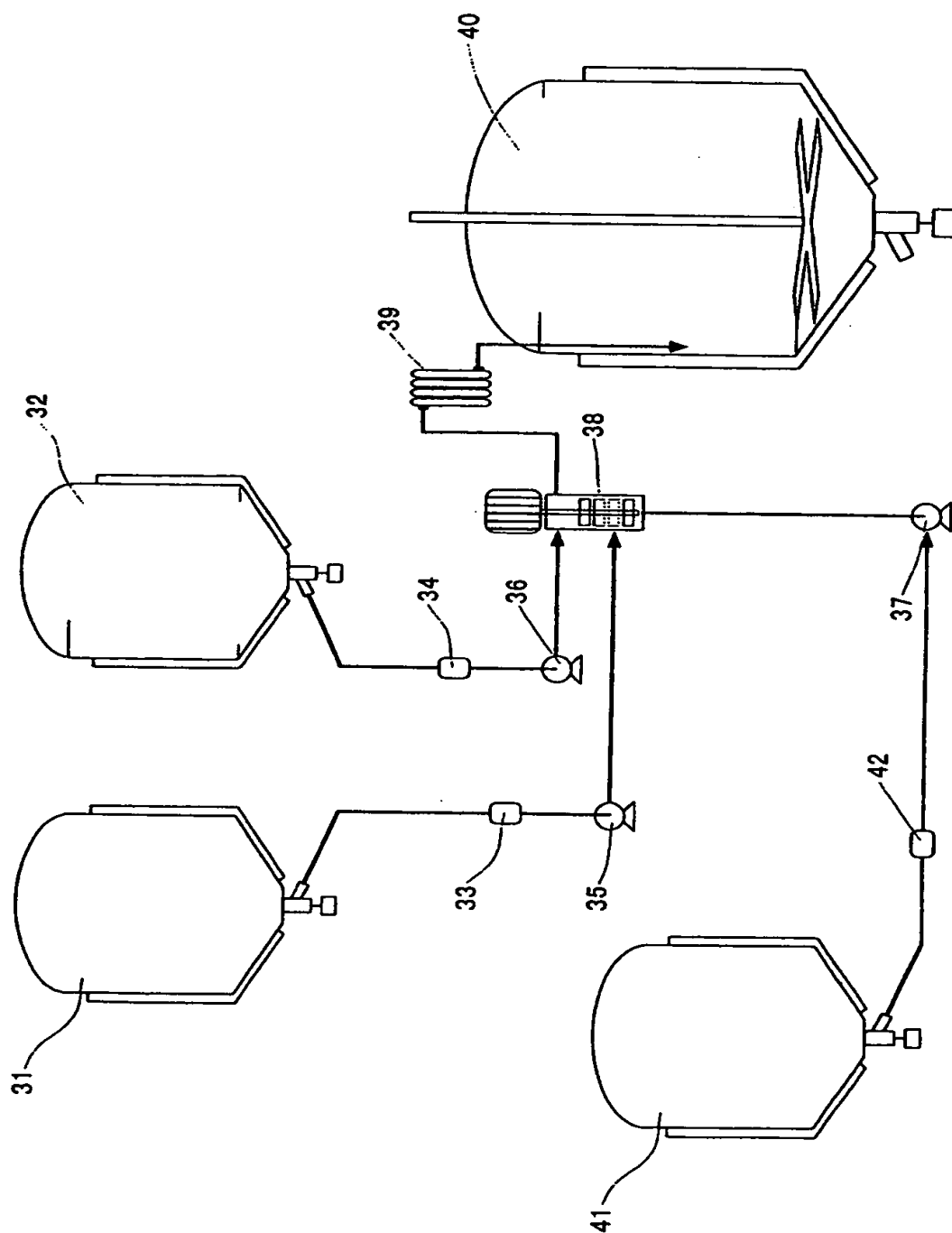
【図 1】



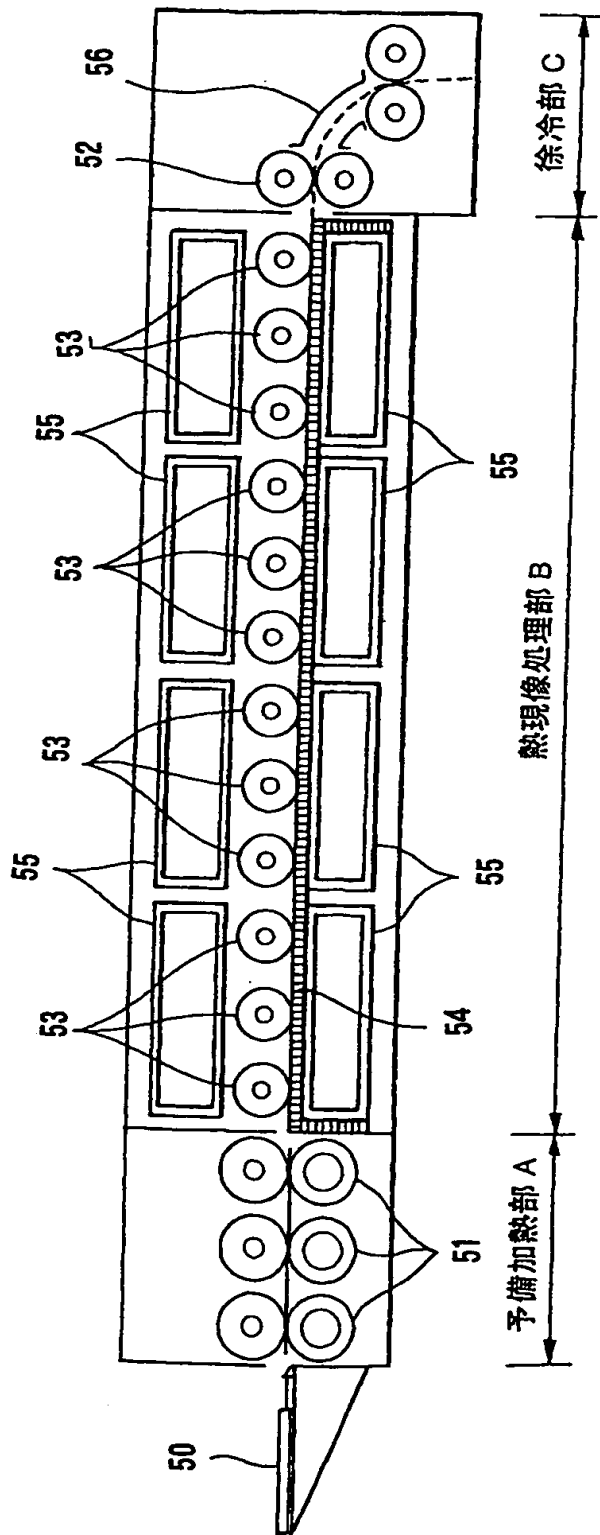
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境面・コスト面で有利な水系塗布可能であり、かつ塗布面質が良好であり、カブリが低く、高い黒化濃度の得られる熱現像画像記録材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、還元剤、バインダーおよび非感光性有機銀塩粒子を有する熱現像画像記録材料において、該非感光性有機銀塩粒子が、水、または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合物を溶媒とする脂肪酸アルカリ金属塩の溶液とを、密閉混合手段中にて混合して反応させることにより調製されることを特徴とする熱現像画像記録材料。

【選択図】 なし

職権訂正履歴（職権訂正）

特許出願の番号	平成 11 年 特許願 第 203413 号
受付番号	59900688712
書類名	特許願
担当官	池田 澄夫 6987
作成日	平成 11 年 7 月 29 日

<訂正内容 1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

明細書中に【発明の詳細な説明】の項目が脱落していたので挿入しました。

訂正前内容

互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【0001】

【発明の属する技術分野】

訂正後内容

互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】



特平 11-203413

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

 [変更理由] 新規登録

 住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 氏 名 富士写真フイルム株式会社